Mitachi Strat
Virgil Spulber

Introducere în spectroscopia mediilor condensate

fizică modernă aplicată

a

Cuvînt înainte

În studiul problemei interdependenței dintre proprietățile spectrale și structura moleculelor poliatomice [1—7] se pot evidenția două direcții principale. Una dintre acestea se bazează pe studiile spectrale ale substanțelor în stare de vapori, la presiuni mici. În acest caz moleculele nu sînt supuse perturbațiilor reciproce; prin urmare, cu ajutorul spectrelor se obțin informații despre structura substanțelor și despre procesele intramoleculare, care au loc în condițiile în care substanțele se află într-o stare nesupusă perturbațiilor exterioore.

Dacă substanța se găsește în fază condensată (în fază lichidă), atunci proprietățile spectrale sînt influențate de forțele intermoleculare, care se manifestă în acest caz. Spectrele unui anumit compus ce se găsește în fază condensată sînt caracteristice nu numai pentru o moleculă izolată, ci ele caracterizează ansamblul „moleculă plus mediu" (ambianța moleculară).

Procesele de solvire sau de cristalizare duc la unele modificări în spectrele multor compuși, [8]. Dacă se studiază aceste modificări, atunci se pot obține informații prețioase asupra naturii și caracterului interacțiunilor moleculare. De asemenea, pe baza rezultatelor obținute, se poate stabili structura substanțelor studiate [9—13].

În momentul de față, în literatura de specialitate există un bogat material experimental despre spectrele moleculelor poliatomice în stare condensată [14]. O mare parte dintre lucrări se referă la efectul de solvire. Sînt studiate relativ amănunțit deplasările benzilor în spectrele de absorbție și de fluorescență în funcție de natura solventului. Studiile privind modificarea intensității benzilor, cît și a altor parametri spec-

trali, au fost multă vreme dificile din cauza condițiilor diferite de înregistrare a spectrelor la aparatele spectrale. În prezent, aparatura spectrală modernă permite efectuarea de măsurători precise ale intensităților benzilor spectrale, avînd astfel posibilitatea utilizării acestora pentru determinarea structurii compușilor analizați sau a stabilirii naturii și mărimii forțelor intermoleculare, ce se manifestă în soluții.

Totuși, stabilirea unor legități generale privind influența mediului asupra spectrelor moleculare complexe este încă delicată. Așa, de pildă, deplasările benzilor spectrale sînt diferite în absorbție față de cele din fluorescență. Aceste deplasări depind nu numai de natura solventului, ci și de caracteristicile moleculei solvite. Modificările intensităților benzilor în funcție de diferiți parametri sînt și mai complicate.

Dificultatea cea mai mare constă în aceea că în medii condensate se manifestă concomitent diferite tipuri de interacțiuni moleculare, iar separarea acestora nu este totdeauna posibilă. Aceste interacțiuni pot duce atît la mici perturbări ale moleculei solvite, cît și la formarea de complecși moleculari stabili sau la realizarea unor structuri cvasicristaline.

La început, analiza influenței interacțiunilor moleculare asupra spectrelor electronice și de vibrație s-a făcut cu ajutorul unor metode empirice. S-a căutat să se stabilească, de exemplu, relații cantitative între deplasările benzilor spectrale și unii parametri fizici ai solventului. Prima încercare de acest fel aparține lui Kundt [15], care, în 1878, a corelat deplasările benzilor spectrale cu indicii de refracție ai solvenților. Mai tîrziu, Bayliss [16], Sheppard [17] și alți cercetători au obținut diferite relații empirice care legau deplasările benzilor electronice de absorbție și de emisie și a celor de absorție în infraroșu de parametrii macroscopici ai solventului: indicele de refracție, n, și permitivitatea, ε. Din păcate, aceste relații sînt satisfăcute pentru un număr relativ mic de solvenți și nu pot descrie marea diversitate de fapte ce decurg din experiență. Totuși, cercetările inițiale au meritul de a fi sprijinit sistematizarea materialului experimental, legat de studiul substanțelor în stare condensată.

Studii detaliate și sistematice ale influenței interacțiunilor moleculare asupra proprietăților spectrale ale moleculelor poliatomice în fază condensată (lichidă) s-au făcut în ultimele două decenii. Prima încercare de rezolvare corectă a problemei enunțate a fost făcută de Bayliss și McRae [18], care au meritul de a fi introdus și noțiunea de energie de stabilizare în analizele de acest fel. Ideile lor au fost apoi dezvoltate de către foarte mulți cercetători, dintre care pot fi amintiți McRae [19], Bahșiev [20], Liptay [21].

Ultimele teorii, care descriu satisfăcător deplasările benzilor electronice și modificările intensităților datorită interacțiunilor moleculare

din soluții, pornesc de la modele luate din teoria dielectricilor lichizi. Aceste modele, care explică strucura soluțiilor izotrope, au fost introduse de Lorentz [21], Onsager [22], iar mai tîrziu au fost îmbunătățite de Böttcher [23]. Ele sînt relativ comode pentru a stabili niște relații între caracteristicile spectroscopice ale moleculelor solvite și parametrii de polarizare-relaxare ai solventului. Totuși, relațiile cantitative stabilite [18—21] sînt complicate și conțin un număr mare de parametri empirici; din aceste cauze ele sînt incomode pentru a fi aplicate în practică.

Ținînd seama de cele expuse mai sus, în lucrarea de față este analizat un bogat material teoretic și experimental, legat de studiul influenței mediului asupra spectrelor electronice și a spectrelor de vibrație la unele molecule poliatomice organice, cu scopul de a contribui la elucidarea structurii mediilor condensate.

Cuprins

Introducere 9

1. *Determinarea structurii moleculare* 19

1.1. Clasificarea vibraţiilor normale după formă şi simetrie 21
1.2. Noţiunea de benzi caracteristice 24
1.3. Descrierea unor grupări atomice care au benzi caracteristice 27
1.4. Frecvenţe caracteristice în spectrele de vibraţie ale alcanilor 28
1.5. Unele particularităţi ale intensităţilor benzilor IR în spectrele hidrocarburilor parafinice normale 31
1.6. Hidrocarburi cu lanţuri ramificate 34
1.7. Benzi de vibraţie caracteristice în spectrele alchenelor 44
1.8. Benzi de vibraţie în spectrele alchinelor 48
1.9. Benzi caracteristice în spectrele de vibraţie ale benzenului şi derivaţilor săi 49
1.10. Vibraţii caracteristice în spectrul IR al piridinei şi derivaţilor ei 53
1.11. Benzi de vibraţie caracteristice compuşilor care conţin gruparea C = O 53
1.12. Benzi de vibraţie caracteristice grupărilor C — O — C, C — O — H şi NH 55

2. *Analize spectrale IR cantitative* 58

2.1. Legea Lambert-Beer 58
2.2. Abateri de la legea Lambert-Beer 60
2.3. Metode de înregistrare a spectrelor pentru determinarea intensităţii benzilor de vibraţie 61
2.4. Determinarea coeficienţilor absoluţi de extincţie, a intensităţilor integrale şi a semilărgimii benzilor de vibraţie 69

3. *Modele ale naturii interacţiunilor moleculare şi influenţa lor asupra spectrelor moleculare* 77

3.1. Clasificarea interacţiunilor intermoleculare 77
3.2. Modele de structură a lichidelor 80
3.3. Studiul influenţei interacţiunilor intermoleculare asupra spectrelor moleculare IR 83
3.4. Influenţa interacţiunilor moleculare asupra intensităţilor benzilor de absorbţie IR 96

3.5. Manifestarea interacțiunilor specifice în spectrele de vibrație. Legătura de hidrogen 104

4. *Spectre electronice* 109
4.1. Unele noțiuni introductive despre stările electronice moleculare 109
4.2. Clasificarea tranzițiilor electronice 114
4.3. Metode de explicare a spectrelor electronice. Metoda orbitalilor moleculari 118
4.4. Densitatea electronică, q_i 131
4.5. Ordinul legăturilor atomice 132
4.6. Relația dintre densitatea electronică, ordinul legăturii și energie 135
4.7. Evaluarea mărimii integralelor folosite în metoda orbitalilor moleculari 138
4.8. Sisteme moleculare cu atomi diferiți 142

5. *Interpretarea spectrelor electronice* 146
5.1. Benzi electronice de absorbție în spectrele alchenelor 146
5.2. Efectul substituenților bazici 147
5.3. Efectul substituenților metil, etil, izopropil și terț-butil 151
5.4. Molecula de butadienă și derivații ei 153
5.5. Acetilena și compușii poliacetilenici 154
5.6. Compuși care conțin grupări atomice de tipul $\rangle C = O$, $\rangle C = S$, $-NO_2$, $-N = O$ 156
5.6.1. Aldehide și cetone 157
5.6.2. Compuși cu sulf 162
5.6.3. Compuși cu azot 165
5.7. Benzenul și derivații săi 170
5.8. Hidrocarburi cu nuclee benzenice condensate 184

6. *Studiul interacțiunilor moleculare pe baza spectrelor electronice* 188
6.1. Metodica obținerii și prelucrării spectrelor electronice de absorbție și de fluorescență 188
6.2. Metode de analiză a substanțelor, bazate pe spectrele moleculare electronice de emisie 200
6.3. Modificări ale spectrelor electronice datorită interacțiunilor moleculare din soluții 207
6.4. Unele metode experimentale de determinare a frecvențelor tranzițiilor electronice pure 217
6.5. Manifestările interacțiunilor moleculare în spectrele electronice ale soluțiilor, în cazul moleculelor nepolare și moleculelor slab polare 227

Bibliografie 248

Introducere

Unele noțiuni generale despre spectrele electronice și spectrele de vibrație

Rezultatele cercetărilor din domeniul spectroscopiei moleculare au căpătat o largă aplicare în cele mai diferite domenii ale fizicii, chimiei, biologiei, tehnicii etc. Pînă nu de mult, toate aplicațiile spectroscopiei electronice și de vibrație aveau un caracter mai mult empiric. În prezent, determinarea structurii moleculelor poliatomice, de exemplu, se face pe baza comparării spectrelor moleculare, obținute pe cale experimentală, cu spectrele obținute pe cale teoretică. Acest lucru permite să se observe în ce măsură modelul de structură propus corespunde cu cel adevărat. Prin „spectre obținute pe cale teoretică" se înțelege, de fapt, calculul distribuțiilor spectrale ale coeficientului de absorbție. Determinarea acestor distribuții din reprezentările teoretice este posibilă în momentul de față numai pentru molecule nu prea complicate. Problemele de structură moleculară mai complicate se vor putea rezolva odată cu folosirea în acest scop a mașinilor electronice de calcul [6].

Este cunoscut că orice sistem atomic (atomi, molecule, complecși moleculari), conform teoriei cuantice, este stabil dacă se află în așanumitele stări staționare. Trecerea sistemelor atomice dintr-o stare staționară în alta poate să se facă pe două căi: 1) prin tranziții radiative, cînd sistemul atomic absoarbe, emite sau difuzează o radiație electromagnetică și 2) prin tranziții neradiative, cînd se produce un schimb de energie între sistemul studiat și alte sisteme (ciocnirile moleculelor cu diferite particule, reacția chimică etc.).

Spectroscopia moleculară se ocupă însă numai de sistemele a căror trecere dintr-o stare în alta este însoțită de tranziții radiative. În legătură cu aceasta putem stabili mai concret unul dintre obiectivele spectroscopiei moleculare. Metodele de cercetare folosite în spectroscopia moleculară caută să obțină informații și despre stările staționare ale sistemelor pe baza studierii tipurilor de tranziții dintre aceste stări. În legătură cu acest fapt, subliniem că odată cu trecerea moleculei dintr-o stare staționară în alta are loc și o modificare a parametrilor fizico-chimici ai moleculei [13]. De exemplu, se poate afirma că la o asemenea tranziție se păstrează neschimbat numărul electronilor, cel al nucleelor și, legat de ele, conformația atomilor în moleculă, dar se vor modifica, de exemplu, momentul dipolar, polarizabilitatea, distribuția densității electronice, reactivitatea, proprietățile de simetrie ș.a. Așa, de pildă, molecula HCN este în starea fundamentală o moleculă liniară, în timp ce în alte stări electronice excitate (cu energii mai mari) centrele celor trei nuclee nu se mai găsesc pe aceeași dreaptă și, în consecință, molecula are o simetrie mai joasă.

Pentru calcularea energiilor diverselor stări în care poate să se găsească un sistem atomic (prin sistem atomic înțelegînd un sistem format din mai mulți atomi), este necesar să se rezolve ecuația lui Schrödinger asociată sistemului. Ecuația se scrie în sistemul de coordonate cartezian legat de moleculă. Centrul sistemului de coordonate coincide cu centrul de masă al moleculei, iar acesta este dat, într-o primă aproximație, de centrul de masă al nucleelor din structura moleculei. În spectroscopia electronică și de vibrație se alege, de obicei, un asemenea sistem de coordonate, încît să se poată neglija mișcarea de translație și de rotație a moleculei. Acest fapt permite cercetarea spectrelor de vibrație și a celor electronice în condițiile neglijării energiei de rotație a sistemului considerat și deci și a interacțiunilor mișcărilor electronice-de vibrație cu mișcarea de rotație.

Aproximația care se face este complet justificată pentru descrierea principalelor legități din spectrele electronice și de vibrație ale moleculelor poliatomice. De fapt apariția structurii de rotație în spectrele electronice și de vibrație se observă doar la gaze și la un număr restrîns de molecule (de tipul moleculelor biatomice sau triatomice).

În aceste condiții, pentru o moleculă oarecare, ecuația lui Schrödinger se poate scrie sub forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial z_i^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha\frac{1}{m_\alpha}\left(\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial x_\alpha^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial y_\alpha^2}+\right.$$
$$\left.+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial z_\alpha^2}\right)+\left(\sum_{\substack{i,j\\ i>j}}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}\sum_{\substack{\alpha,\beta\\ \alpha>\beta}}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}\right)\psi_{ev}=E\psi_{ev}, \qquad (1)$$

în care: m_e este masa electronului; m_α — masa nucleului; ψ_{ev} — funcția de undă a sistemului; $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ este distanța dintre electronul i și electronul j din sistemul considerat; $r_{i\alpha}$ — distanța dintre electronul i și nucleul α; $r_{\alpha\beta}$ — distanța dintre nucleul de ordinul α și cel de ordinul β; Z_α și Z_β sînt sarcinile nucleelor, în care ca unitate de sarcină a fost luată sarcina electronului.

În ecuația (1) primul termen corespunde energiei cinetice a electronilor. Sumarea se face după toți electronii din molecula considerată. Al doilea termen dă energia cinetică a nucleelor. Sumarea se face, de asemenea, după toate nucleele. Al treilea termen este constituit dintr-o componentă ce dă energia potențială care corespunde respingerii coulombiene dintre doi electroni (primul termen din paranteză), dintr-o altă componentă care dă energia potențială a atracției coulombiene dintre un electron și un nucleu (al doilea termen din paranteză) și dintr-o componentă care dă energia potențială a respingerii coulombiene dintre nuclee (al treilea termen din paranteză).

Deoarece ecuația (1) este scrisă în aproximația coulombiană, înseamnă că au fost neglijate interacțiunile magnetice slabe.

Rezolvînd ecuația (1) se găsește doar distribuția spațială a funcției de undă totale. Nu se obține și partea funcției de undă care să descrie și existența spinului, deoarece în ecuația (1) nu intră spinul electronului.

Rezolvarea exactă a ecuației (1) pentru cazul moleculelor complexe nu este, deocamdată, posibilă. De aceea, se fac unele aproximări. Întrucît $m_\alpha \gg m_e$, se poate considera că funcția de undă ψ_{ev} se va modifica neînsemnat odată cu modificarea coordonatelor nucleelor, în comparație cu variațiile pe care le suferă ψ_{ev} atunci cînd se modifică coordonatele electronilor.

Neglijînd termenul al doilea din ecuația (1), admitem că nucleele nu se mișcă și ne situăm deci în așa-numita aproximație adiabatică. În aceste condiții, problema se reduce la studiul mișcării electronilor în cîmpul mai multor centre de sarcini fixe (nucleele). În consecință, ecuația (1) se poate scrie sub forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\psi_e}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\psi_e}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\psi_e}{\partial z_i^2}\right)+\left(\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}}\right)\psi_e = E_e\psi_e. \qquad (2)$$

Natural, în această ecuație ψ_e reprezintă funcția de undă care descrie numai mișcarea electronilor. Facem precizarea că neglijînd termenul al doilea din ecuația (1), s-a neglijat doar mișcarea de translație și de rotație a nucleelor. Dar nucleele din molecula considerată pot ocupa poziții diferite în urma unor deformări ale moleculei, de pildă. Aceste

modificări ale pozițiilor nucleelor față de sistemul de coordonate legat de moleculă pot fi descrise cu ajutorul așa-numitelor coordonate normale sau generalizate (q_k). Amintim, cu acest prilej, că prin coordonate normale sau generalizate se înțeleg niște parametri independenți unul de altul, care determină univoc poziția sistemului, numărul lor fiind egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului considerat.

Evident, soluțiile ecuației (2) vor depinde de valorile coordonatelor generalizate, adică

$$E_e = E_e(q_k) \text{ și } \psi_e = \psi_e(x_i, q_k).$$

Dacă coordonatele q_k se modifică în mod continuu, atunci valorile proprii, E_e, vor fi distribuite pe o anumită suprafață (pentru o moleculă biatomică se obține doar o curbă). O asemenea suprafață poartă numele de suprafață potențială a moleculei poliatomice (sau curba energiei potențiale, în cazul moleculei biatomice). Menționăm că fiecare stare electronică a unei molecule poliatomice este caracterizată printr-o suprafață potențială. Suprafețele potențiale ale diferitelor stări electronice se deosebesc mult una de alta după formele pe care le pot avea. Dacă aceste suprafețe nu prezintă nici un minim, atunci stările elctronice sînt instabile; dacă au însă cel puțin un minim, atunci ele sînt stabile.

Suprafețele potențiale și curbele de energie potențială exprimă interacțiunile dintre mișcările electronilor și cele ale nucleelor. Această afirmație se poate lămuri mai bine pe exemplul moleculei biatomice. Se știe că între două particule oarecare (și între doi atomi, deci) acționează două tipuri de forțe: forțe de atracție și forțe de respingere. Dependența energiei de interacțiune de distanța dintre nuclee este reprezentată schematic în figura 1. Dacă în sistem predomină forțele de respingere, atunci nu se poate forma legătura chimică, iar interacțiunea celor

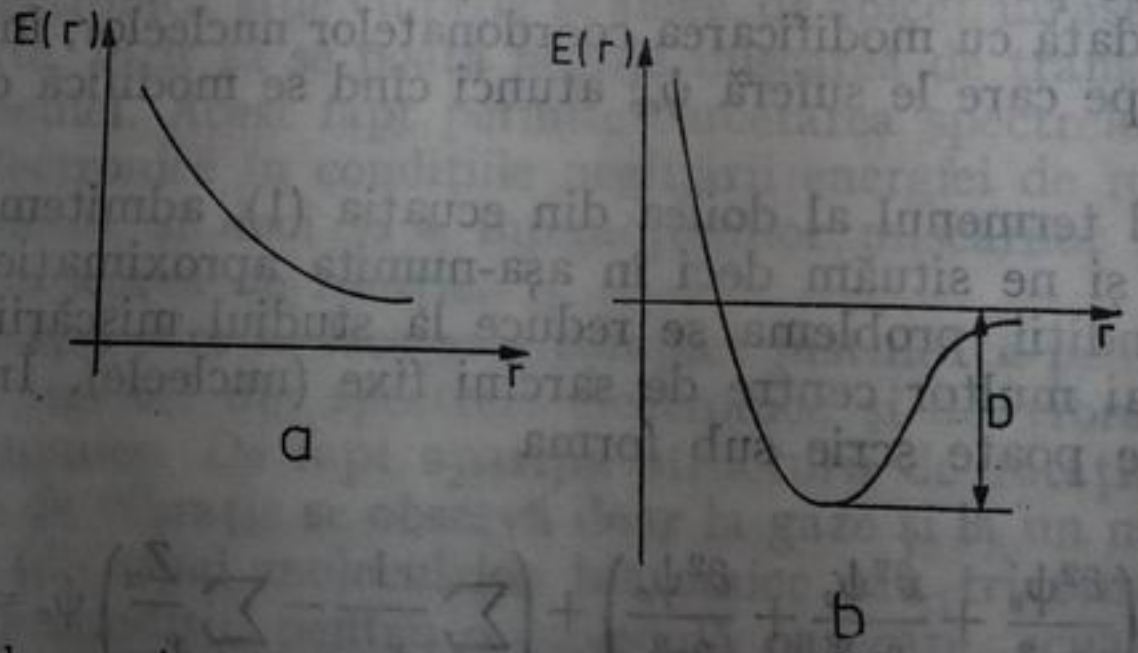


Fig. 1. Curba de energie potențială pentru o moleculă biatomică nestabilă (a) și curba de energie potențială pentru o moleculă biatomică stabilă (b).

doi atomi duce la un sistem nestabil. Dacă însă energia de interacțiune prezintă un minim (fig. 1, b), atunci se poate vorbi de apariția unei legături chimice (sau cvasichimice) între cei doi atomi, deci se poate spune că s-a format un sistem mai mult sau mai puțin stabil. În figura 1 $E(r)$ reprezintă energia electronică totală. Pentru un sistem stabil mărimea D, din figura 1, b, constituie energia de disociere, iar r_e este distanța internucleară de echilibru (în punctul de pe curbă, corespunzător lui r_e, forțele de atracție și cele de respingere se află în echilibru)- În continuare se va arăta ce rol important îl are și forma curbei de ener. gie potențială.

Principiul Franck-Condon

Forțele care mențin atomii dintr-o moleculă într-o anumită dispunere sînt determinate de configurația electronică. Deci curbele de energie potențială pentru diferite stări electronice în care molecula poate să existe vor fi în general diferite una de alta [1].

Principiul Frank-Condon are la bază faptul că actul de absorbție a unei cuante de lumină durează cam 10^{-15} s, ceea ce corespunde cu perioada de vibrație a undei luminoase. Într-un interval de timp atît de scurt putem admite că nu se schimbă nici poziția și nici impulsurile nucleelor atomilor ce compun molecula. În acest fel, atît configurația nucleelor, cît și mișcarea lor relativă rămîn neschimbate în urma actului de absorbție a luminii. Toate acestea au fost admise, deoarece se știe că perioada de vibrație a nucleelor este de ordinul a 10^{-12} s. În consecință, pe durata actului de absorbție a luminii de către moleculă, nucleul atomic se poate deplasa cu aproximativ 1/1 000 din valoarea amplitudinii de vibrație.

Pentru a explica unele legități din spectrele electronice și de vie brație cu ajutorul principiului Franck-Condon, vom face apel la curbel de energie potențială, de care am vorbit mai sus.

După cum reiese din ecuația lui Schrödinger, scrisă pentru o moleculă poliatomică, dependența energiei potențiale de configurația nucleelor poate fi reprezentată printr-o suprafață într-un spațiu multidimensional. Totuși, comportarea moleculelor poliatomice poate fi studiată calitativ și cu ajutorul diagramelor în două dimensiuni ale dependenței energiei potențiale de o coordonată generalizată, de configurație, reprezentată pe axa absciselor.

Astfel, în figura 2, a este reprezentată energia potențială a unei molecule biatomice în funcție de distanța internucleară în starea electronică fundamentală. În figurile 2, b, 2, c și 2, d sînt date curbele de energie potențială pentru starea electronică de bază (fundamentală), G,

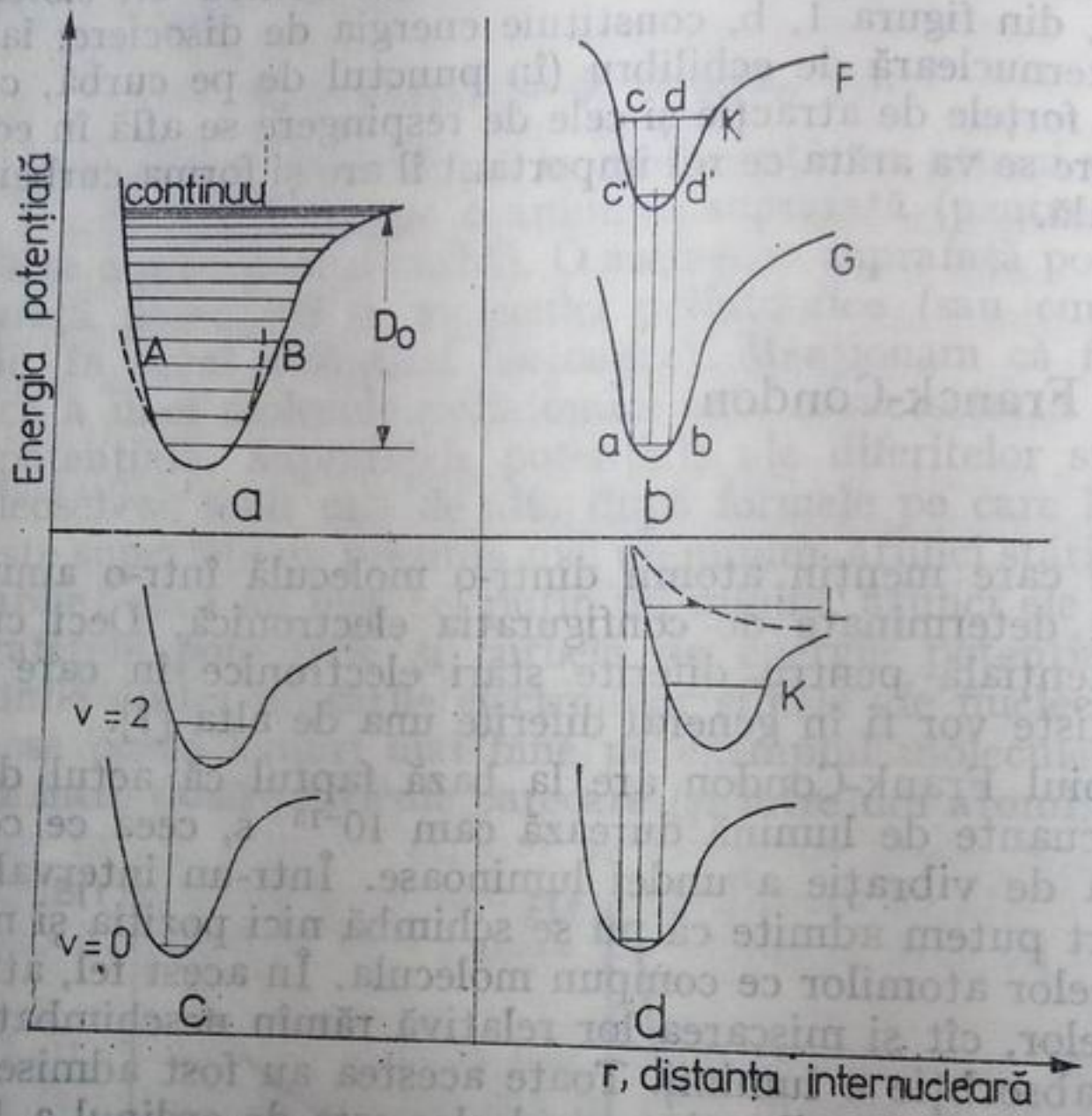


Fig. 2. Curbele de energie potențială: a) pentru starea fundamentală; b), c) și d) pentru starea fundamentală și pentru diferite stări excitate.

și pentru diferite stări electronice excitate, F. Aceste curbe vor facilita înțelegerea distribuției de intensitate în spectrele de vibrație și electronice ale moleculelor studiate.

Liniile orizontale din figura 2, a dau distribuția sistemelor în starea electronică fundamentală, care au energii de vibrație diferite. De exemplu, să considerăm o vibrație de amplitudine AB pe figura 2, a. Energia totală, adică energia cinetică plus energia potențială, este constantă, însă raporturile dintre energia potențială și cea cinetică se modifică în timpul vibrației. Astfel, în punctele A și B energia cinetică este zero și deci sistemele au doar energie potențială. La distanța internucleară de echilibru, r_v, energia cinetică a sistemelor considerate este maximă, iar

energia potențială minimă. Deci punctele de pe curba continuă reprezintă variația energiei potențiale cu distanța internucleară, în timp ce o linie orizontală — de exemplu AB — reprezintă o stare de vibrație cu o energie totală constantă. Deoarece energia totală de vibrație este cuantificată, înseamnă că vor fi posibile numai stări cu valori discrete ale energiei de vibrație. Aceste stări sînt reprezentate prin liniile orizontale din figura 2 și corespund la diferite valori ale numărului cuantic de vibrație, $v = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Curba punctată din figura 2, a dă dependența energiei potențiale de distanța internucleară pentru un oscilator armonic, așa cum rezultă din mecanica clasică. În realitate însă sistemele atomice se comportă ca niște oscilatori anarmonici, iar curbele de energie potențială capătă forma celor din figura 2.

Dacă distanța internucleară devine prea mare, forțele de interacțiune care mențin, de pildă, cei doi atomi împreună, dispar, iar sistemele considerate se separă complet. Spunem în acest caz că molecula a fost disociată, iar curba de energie potențială devine o linie orizontală. Distanța pe verticală, D_0, dintre nivelul de vibrație cu energia cea mai mică, ce corespunde lui $v = 0$, și porțiunea orizontală a curbei de energie potențială este proporțională cu energia de disociere a moleculei în starea electronică fundamentală.

O altă consecință a naturii anarmonice a forțelor interatomice dintr-o moleculă este aceea că nivelele de vibrație devin din ce în ce mai dese odată cu creșterea numărului cuantic de vibrație. Aceste nivele converg către o valoare care reprezintă energia de disociere. Deasupra acestui nivel, sistemului îi corespunde o succesiune de valori continue pentru energie, ceea ce înseamnă că molecula a fost disociată în fragmentele ce o compun și că aceste fragmente capătă energii cinetice de valori arbitrare. În figura 2, b este dat cazul în care minimele curbelor de energie potențială pentru starea electronică fundamentală și pentru starea electronică excitată se găsesc pe aceeași verticală, adică distanțele internucleare de echilibru sînt identice. La temperatura camerei, cele mai multe molecule se vor găsi în starea de vibrație cu energia cea mai joasă a stării electronice fundamentale. Dacă are loc o tranziție cu absorbție de energie, atunci, conform principiului Franck-Condon, cea mai probabilă va fi acea tranziție pentru care configurația și impulsurile nucleelor rămîn neschimbate. Așa că în starea electronică excitată, molecula se va găsi într-o stare de vibrație cu energia de vibrație minimă (nivelul cel mai de jos). Deci cea mai intensă bandă de absorbție din spectrul de vibrație va fi banda $0 \leftarrow 0$.

Să analizăm probabilitatea ca, în urma actului de absorbție, molecula să sufere o tranziție din starea electronică de echilibru într-o

stare de vibrație de enegie înaltă, K, a unei stări electronice excitate (fig. 2, b). Conform principiului Franck-Condon, molecula excitată va avea o configurație a nucleelor reprezentată schematic pe figura 2, b între punctele c și d. Acestor configurații le corespund totuși valori mari pentru energia cinetică, date de distanțele verticale cc' și dd'. În starea electronică fundamentală, pentru aceleași configurații, în punctele a și b energia cinetică este zero, iar între aceste puncte ea este relativ mică. Tranzițiile pe nivelul K sînt deci puțin probabile, iar benzile de absorbție corespunzătoare vor fi de intensitate foarte mică. Acest ultim caz este ilustrat schematic în figura 3, a, în care este dată forma curbei de absorbție pentru un ansamblu de molecule în soluție. Banda care corespunde tranziției 0←0 apare în partea lungimilor de undă mari și este cea mai intensă. Banda 1←0 apare ca un umăr la lungimi de undă mai mici, iar benzile corespunzătoare tranzițiilor pe nivele de vibrație mai înalte sînt de foarte mică intensitate. Spectre de absorbție de acest tip prezintă coloranții polimetinici (polymethine dyes) în solvenți organici.

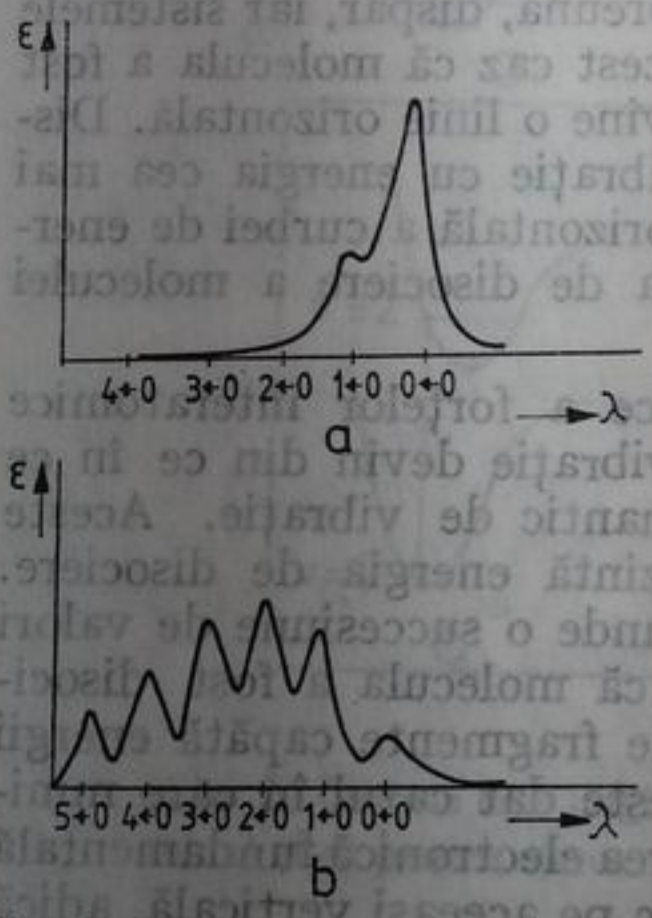


Fig. 3. Distribuția de intensitate în structura de vibrație a unui spectru electronic, dată de principiul Franck-Condon în următoarele cazuri:

a — distanțele internucleare de echilibru în starea electronică fundamentală și în cea excitată practic coincid; b — distanța internucleară de echilibru în starea electronică excitată este mai mare decît în starea electronică fundamentală.

În figura 2, c este reprezentat cazul în care, pentru starea electronică excitată, distanța internucleară de echilibru este mult mai mare decît în cazul curbei potențiale pentru starea electronică fundamentală. Conform principiului Franck-Condon, de această dată, cea mai probabilă tranziție va fi de pe nivelul de vibrație $v = 0$, al stării electronice fundamentale, pe nivelul $v = 2$, al stării electronice excitate. Structura de vibrație a spectrului electronic de absorbție, pentru o substanță oarecare în soluție, corespunzătoare cazului descris, este arătată în figura 3, b.

În figura 2, d este reprezentată situația în care distanța internucleară de echilibru, în starea electronică excitată, este mult mai mare decît în starea electronică fundamentală. În aceste condiții, dacă se aplică principiul Franck-Condon, se observă că tranzițiile de pe nivelul de vibrație $v = 0$, al stării electronice fundamentale, pe nivelul de vibrație K, al stării electronice excitate, dau naștere unei structuri de vibrație discrete în spectrul electronic, spre lungimi de undă mari, după

care urmează un spectru continuu, corespunzător tranzițiilor de pe nivelul $v = 0$, pe nivelul de vibrație L, nivel căruia îi corespunde o energie de vibrație mai mare decît energia de disociere a moleculei considerate, în stare excitată. Spectrul continuu, corespunzător ultimelor tranziții (pe nivelul L) se va întinde spre lungimi de undă scurte.

Un spectru electronic de acest fel îl prezintă vaporii de iod (fig. 4).

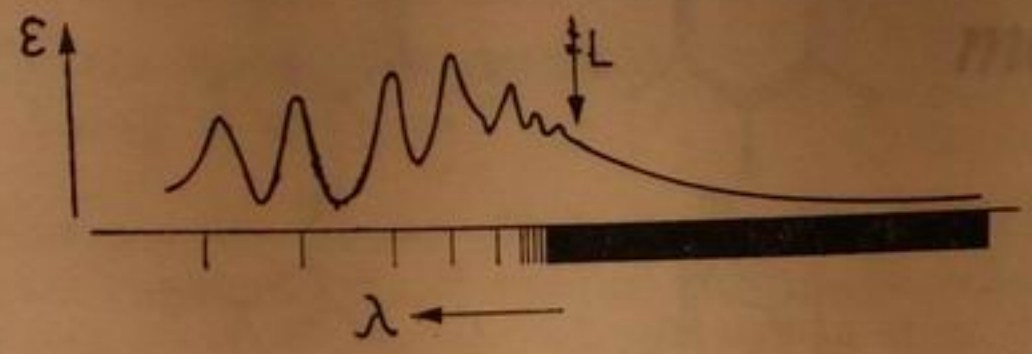


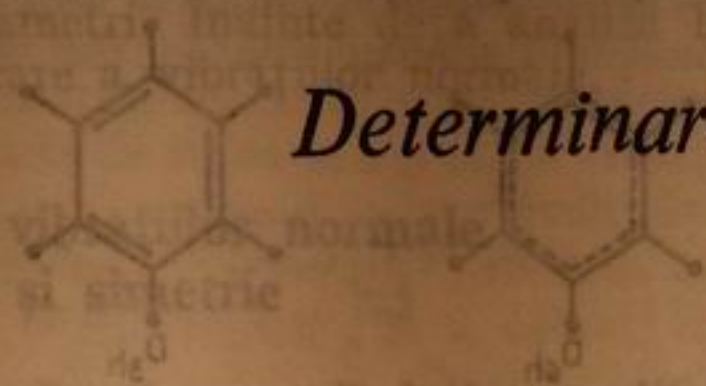
Fig. 4. Reprezentarea schematică a spectrului electronic al vaporilor de iod (I_2).

Cînd este vorba despre molecule complexe, stările de vibrație pot avea energii de valori foarte apropiate și, în aceste condiții, benzile de absorbție care se obțin pentru diferite tranziții de vibrație se suprapun și formează o bandă de absorbție largă, adică structura de vibrație a tranziției electronice respective dispare [5].

Alte noțiuni asupra spectrelor moleculare vor fi tratate în capitolul în care vor fi descrise și metodele practice de analiză spectrală.

1

Determinarea structurii moleculare



Din multitudinea de aplicaţii practice ale spectroscopiei moleculare, un loc important îl ocupă metodele spectrale de determinare a structurii moleculelor. Pentru rezolvarea unei asemenea probleme cu ajutorul spectrelor de vibraţie, se procedează în felul următor. Pe baza informaţiilor obţinute din metodele chimice de sinteză şi de studiu a substanţei ce interesează, se aleg structurile care ar corespunde cel mai bine cazului studiat. Pentru astfel de structuri se calculează frecvenţele şi formele tuturor vibraţiilor normale [24]. Se calculează şi intensităţile benzilor din infraroşu (IR) şi din spectrul de difuzie combinată (v. § 2.4). În urma comparării datelor obţinute pe cale teoretică cu cele obţinute din cercetarea spectrelor de vibraţie pe cale experimentală, se alege structura care satisface cel mai bine datele experimentale. În acest scop, proba de studiat se poate găsi în stare solidă, în stare lichidă sau în stare gazoasă.

Pentru a înţelege mai bine acest lucru, să analizăm, de pildă, structura moleculei de benzen. Se ştie că de-a lungul anilor s-au propus pentru această moleculă mai multe variante de structură. Unele dintre aceste variante sînt date în figura 1.1. Rezultatele calculului numărului de benzi de vibraţie, pentru fiecare structură propusă, sînt date în tabelul 1.1. Tot în tabelul 1.1. sînt date, în ultima coloană, şi unele rezultate experimentale privind studiul spectrului de vibraţie al benzenului. După cum rezultă din cele prezentate, se vede că molecula de benzen are o structură ce corespunde grupului de simetrie D_{6h}. În momentul de faţă această structură a moleculei de benzen este confirmată şi de datele experimentale obţinute pe cale röntgenografică (difracţia radiaţiilor Röntgen).

Subliniem faptul că atribuirea simetriei D_{6h} moleculei de benzen, conform tabelului 1.1, s-a făcut numai pe baza numărului de benzi ce apar în spectrul IR și în spectrul de difuzie combinată. Dacă există

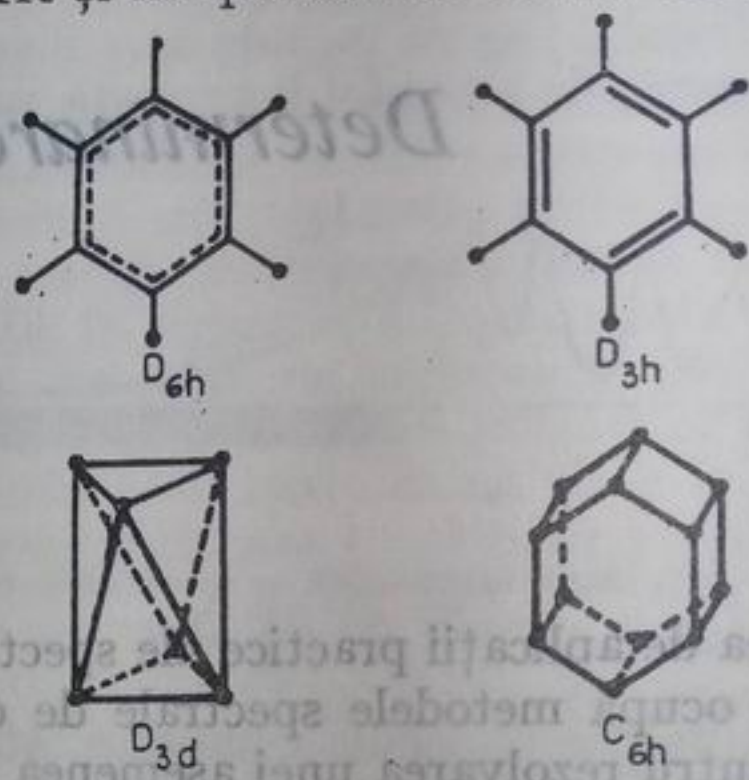


Fig. 1.1. Unele structuri propuse pentru molecula de benzen și grupurile de simetrie corespunzătoare.

însă date spectrale complete, adică se cunosc valorile frecvențelor, forma vibrațiilor, parametrii electrooptici etc. se pot determina nu numai structura și simetria moleculei, ci și tăria legăturilor chimice, influența

Tabelul 1.1

Atribuirea simetriei D_{6h} moleculei de benzen, pe baza analizei datelor spectrale

Unele caracteristici spectrale ale moleculei	Date calculate				Date experimentale
	Grupul de simetrie				
	D_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	C_{6h}	
Numărul vibrațiilor de bază, active în spectrul de difuzie combinată	7	14	9	13	7
Benzi de vibrație cu grad de depolarizare mic, observate în spectrul de difuzie combinată	2	4	4	3	2
Numărul vibrațiilor fundamentale, active în infraroșu	4	10	8	7	4
Numărul benzilor de vibrație care se observă în același timp în spectrul de difuzie combinată și în infraroșu	0	7	0	7	0
Centrul de simetrie	da	nu	da	nu	—

lor reciprocă, distribuția densității electronice ș.a. O rezolvare completă a problemei este însă extrem de dificilă. De aceea, în multe cazuri, cercetările spectrochimice fac apel la unele procedee mai simple, bazate pe noțiunea de benzi spectrale caracteristice diferitelor substanțe în stare condensată. Aceste benzi pot fi caracterizate prin frecvență, intensitate sau alți parametri. Înainte de a analiza benzile caracteristice, vom face o clasificare a vibrațiilor normale.

1.1. Clasificarea vibrațiilor normale după formă și simetrie

Dacă pentru o vibrație normală dată se modifică mai mult lungimile legăturilor, iar unghiurile dintre legături se schimbă neînsemnat, atunci avem de a face cu o vibrație de valență, notată cu ν. Dacă însă la o vibrație normală se modifică mult unghiurile dintre legături, iar lungimile legăturilor rămîn practic constante, atunci vibrația este o vibrație de deformație, notată cu δ. Drept exemplu, în figura 1.2 sînt

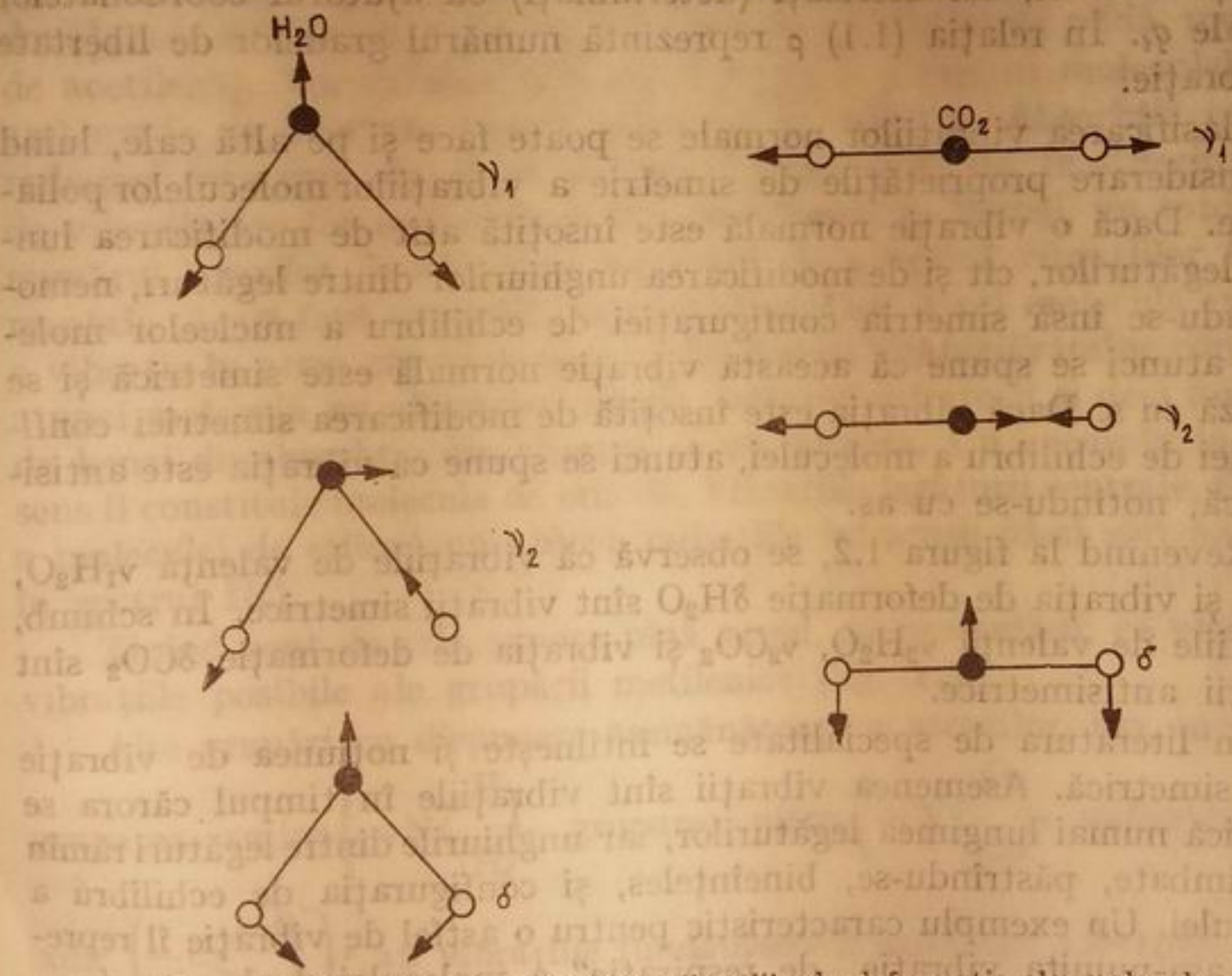


Fig. 1.2. Vibrațiile de valență și vibrațiile de deformație ale moleculelor H_2O și CO_2.

date formele vibrațiilor normale pentru molecula de apă și pentru cea de bioxid de carbon. Notăm că vibrația de deformație a moleculei de bioxid de carbon prezintă o dublă degenerare.

Clasificarea vibrațiilor normale, făcută mai sus, are la bază contribuțiile aduse pentru fiecare vibrație normală de către toate sistemele atomice cărora le corespund diferite coordonate naturale. Matematic, acest fapt este dat de expresia

$$q_i = \sum_{\lambda=1}^{\rho} C_{i\lambda} r_\lambda, \tag{1.1}$$

în care q_i este coordonata normală, r_λ — coordonata naturală, iar $C_{i\lambda}$ sînt niște coeficienți de transformare [3]. Reamintim cu această ocazie că problema vibrațiilor unui sistem atomic complicat, care poate fi privit ca și cum ar fi format din diferiți oscilatori legați între ei, se poate reduce la o problemă de studiu a vibrațiilor unor oscilatori armonici nelegați între ei, caracterizați (determinați) cu ajutorul coordonatelor normale q_i. În relația (1.1) ρ reprezintă numărul gradelor de libertate de vibrație.

Clasificarea vibrațiilor normale se poate face și pe altă cale, luînd în considerare proprietățile de simetrie a vibrațiilor moleculelor poliatomice. Dacă o vibrație normală este însoțită atît de modificarea lungimii legăturilor, cît și de modificarea unghiurilor dintre legături, nemodificîndu-se însă simetria configurației de echilibru a nucleelor moleculei, atunci se spune că această vibrație normală este simetrică și se notează cu s. Dacă vibrația este însoțită de modificarea simetriei configurației de echilibru a moleculei, atunci se spune că vibrația este antisimetrică, notîndu-se cu as.

Revenind la figura 1.2, se observă că vibrațiile de valență $\nu_1 H_2O$, $\nu_1 CO_2$ și vibrația de deformație δH_2O sînt vibrații simetrice. În schimb, vibrațiile de valență $\nu_2 H_2O$, $\nu_2 CO_2$ și vibrația de deformație δCO_2 sînt vibrații antisimetrice.

În literatura de specialitate se întîlnește și noțiunea de vibrație total simetrică. Asemenea vibrații sînt vibrațiile în timpul cărora se modifică numai lungimea legăturilor, iar unghiurile dintre legături rămîn neschimbate, păstrîndu-se, bineînțeles, și configurația de echilibru a moleculei. Un exemplu caracteristic pentru o astfel de vibrație îl reprezintă așa-numita vibrație „de respirație" a moleculei de benzen ($\nu = 992$ cm^{-1}).

Pentru caracterizarea mai completă a simetriei vibrațiilor se folosesc și alte simboluri cu diferiți indici [5]. Așa, de exemplu, vibrațiile nedegenerate, simetrice, sau antisimetrice, față de axa de simetrie C_n, se notează cu literele A și, respectiv, B. Pentru vibrațiile de două și de trei ori degenerate se folosesc simbolurile E și F. Dacă la simbolurile de mai sus se adaugă indicii 1 sau 2, așezați în dreapta, jos, atunci acești indici se referă la vibrațiile simetrice sau antisimetrice în raport cu planul σ_v, plan ce conține axa de simetrie C_n. Dacă vibrațiile sînt simetrice sau antisimetrice în raport cu planul σ_h, perpendicular pe axa de simetrie C_n, atunci simbolurile respective vor fi notate cu „prim" sau „secund", în dreapta, sus. În sfîrșit, indicii g și u, așezați în dreapta, jos la simbolurile respective, arată faptul că vibrațiile sînt simetrice sau antisimetrice în raport cu centrul de simetrie.

Să reamintim, cu această ocazie, un lucru îndeobște cunoscut. Dacă molecula este constituită din n atomi, atunci ea are $3n$ grade de libertate, dintre care trei sînt pentru mișcarea de translație, iar trei pentru mișcarea de rotație (pentru moleculele liniare există doar două grade de libertate pentru mișcarea de rotație — de pildă, molecula de acetilenă). Vor rămîne deci $3n - 6$ ($3n - 5$ pentru moleculele liniare) grade de libertate pentru mișcarea de vibrație. Absorbția energiei radiației infraroșii de către sistemele atomice aflate în diferite stări de vibrație are loc la frecvențe bine determinate. Totuși, nu totdeauna numărul benzilor de absorbție este egal cu numărul vibrațiilor fundamentale. Acest fapt se explică în modul următor. Dacă molecula execută o vibrație în urma căreia momentul dipolar al legăturii rămîne constant, atunci molecula nu absoarbe energia radiației infraroșii și deci numărul de benzi de absorbție din spectru se va micșora. Un exemplu în acest sens îl constituie molecula de etilenă. Vibrațiile legăturii centrale, C = C, a moleculei de etilenă nu absorb radiațiile infraroșii (deci sînt neactive în spctrul IR).

Ținînd cont de cele expuse pînă acum, să prezentăm, ca exemplu, vibrațiile posibile ale grupării metilenice (fig. 1.3).

Alte grupări cu dispunere asemănătoare a atomilor, așa cum sînt gruparea amino $\left(-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)$, gruparea nitro $\left(-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$, anionul carboxilic $\left(-C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)^-$, au vibrațiile fundamentale analoage vibrațiilor grupării metilenice.

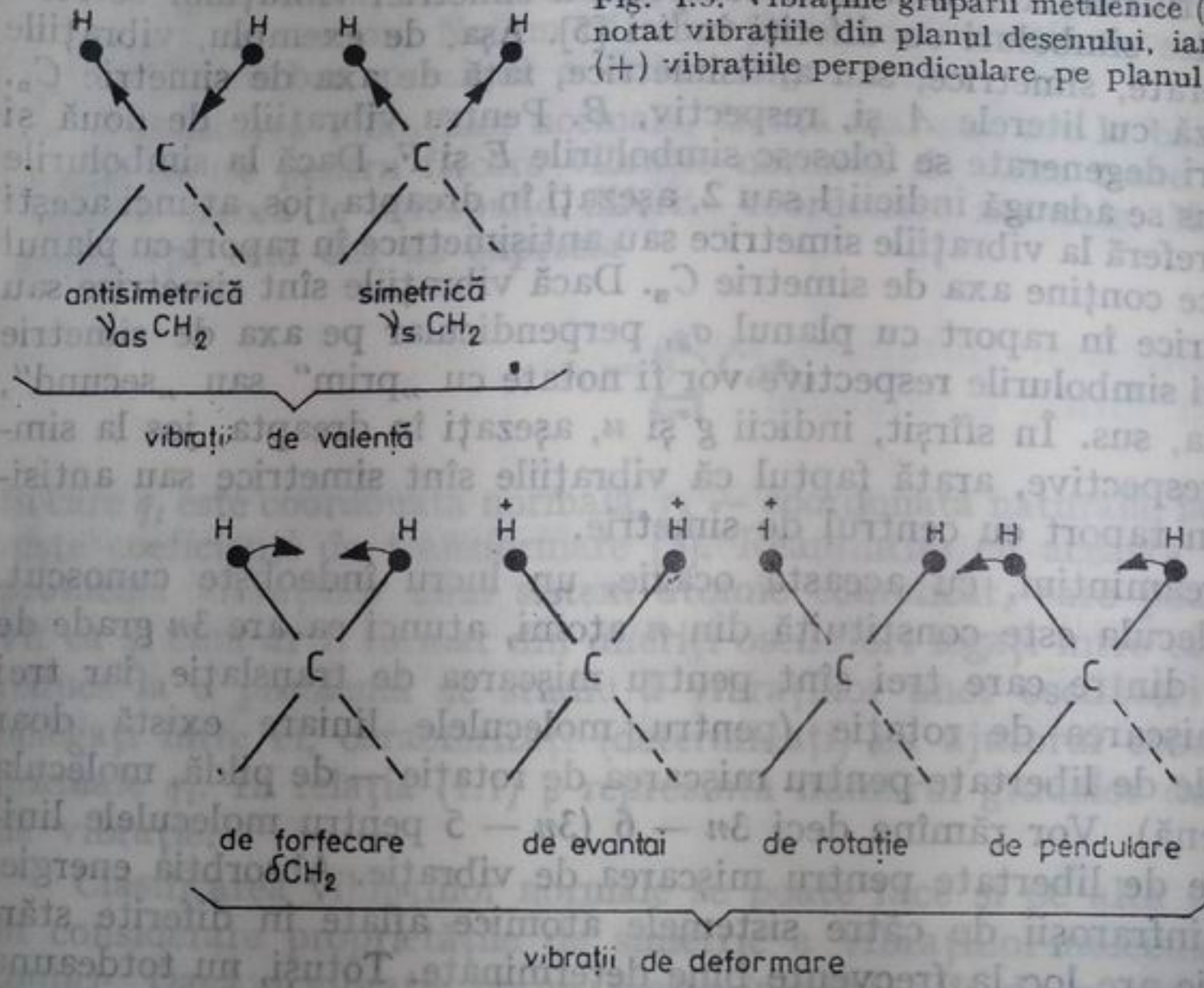


Fig. 1.3. Vibrațiile grupării metilenice (cu (—) s-au notat vibrațiile din planul desenului, iar cu semnul (+) vibrațiile perpendiculare pe planul desenului).

1.2. Noțiunea de benzi caracteristice

La fiecare vibrație normală, q_i, a unei molecule participă absolut toți atomii și toate legăturile care intră în componența acesteia, iar contribuțiile fiecărei componente sînt determinate de coeficienții C_{ij} din relația (1.1). Dacă pentru o vibrație normală toți coeficienții sînt aproximativ egali cu zero, cu excepția unuia, de exemplu, C_{ij}, atunci rezultă

$$q_i \approx C_{ij} r_j, \tag{1.2}$$

adică pentru vibrația normală, q_i, se modifică numai coordonata naturală, r_j. Deci frecvența ν_i a unei astfel de vibrații normale, care apare în spectru sub forma unei benzi bine determinate, se poate considera că este caracteristică vibrațiilor unei anumite grupări de atomi, care sînt descrise de coordonata naturală de vibrație, r_j.

Datele experimentale despre spectrele de vibrație confirmă existența unor frecvențe caracteristice pentru anumite grupări atomice

din moleculă. Astfel, în intervalul spectral 2 800—3 100 cm^{-1} se găsesc benzi de absorbție care aparțin vibrațiilor de valență ale legăturii C—H din grupările atomice, CH, CH_2 și CH_3, grupări care intră în componența tuturor hidrocarburilor normale. Valoarea frecvenței vibrațiilor de valență simetrice a legăturii C—H nu depășește limitele intervalului spectral amintit, chiar pentru schimbări însemnate în structura moleculei (tabelul 1.2).

Tabelul 1.2

Valorile frecvențelor vibrațiilor de valență simetrice, ale legăturii C — H, pentru metan substituit cu halogeni (*X* — substituentul)

Molecula	*X*		
	Br	Cl	F
CH_4	2 914	2 914	2 914
CH_3X	2 973	2 967	2 965
CH_2X_2	2 988	2 985	2 964
CHX_3	3 021	3 019	3 062

Se știe, de asemenea, că numărul vibrațiilor precum și poziția benzilor sînt determinate de simetria unei molecule, de masele atomilor care formează molecula și de constantele de forță ale legăturilor dintre atomi. Deși aceste mărimi, de care depinde poziția benzilor de absorbție caracteristice (a frecvențelor de grup caracteristice), se modifică atunci cînd se trece de la o anumită substanță la alta, poziția benzilor caracteristice rămîne constantă. Pentru a explica păstrarea relativ constantă a poziției benzilor caracteristice, trebuie examinată, de obicei, influența următorilor factori [20]:

1) masele atomilor din moleculă;
2) constantele de forță ale legăturilor dintre atomi;
3) simetria moleculei;
4) interacțiunile dintre vibrații.

Dacă toți acești factori rămîn aproximativ constanți, atunci, pentru o serie de compuși care au structuri chimice asemănătoare, pot fi stabilite anumite frecvențe caracteristice.

Cînd se interpretează un spectru de absorbție în infraroșu, trebuie ținut cont și de faptul că, în afară de vibrațiile normale, în spectru pot să se manifeste și alte vibrații. Astfel, armonicele unor vibrații fundamentale, care au o frecvență dublă față de vibrația de bază, apar în spectru sub forma unor benzi slabe. De exemplu, gruparea carbonilică (C=O) are o bandă de absorbție la 1 715 cm^{-1}. Armonica vibrațiilor

de valență a grupării carbonil se manifestă în spectru sub forma unei benzi de intensitate slabă, ce are maximul la 3 430 cm^{-1}. Această bandă poate fi ușor confundată cu banda datorată grupării atomice O—H (hidroxil).

În spectru pot apărea și combinații de frecvențe. Dacă două vibrații de bază prezintă benzi de absorbție cu maxime la x cm^{-1} și y cm^{-1}, atunci acestea pot da naștere la benzi slabe cu maximele la $(x + y)$ cm^{-1} sau $(x - y)$ cm^{-1}.

La analiza unui spectru de vibrație în infraroșu trebuie ținut cont și de interacțiunile care pot apărea între două legături atomice din moleculă, apropiate una de alta și de aceeași simetrie. Aceste interacțiuni pot duce la apariția unor benzi destul de intense, situate în același domeniu spectral ca și benzile caracteristice grupărilor atomice ce interacționează. Interacțiunile por duce, de asemenea, la deplasarea benzilor în afara intervalului de frecvențe specific grupărilor ce se află în interacțiune. În cazul amidelor și acizilor interacțiunile de felul celor amintite mai sus duc la apariția unor benzi caracteristice ușor de identificat.

Un alt tip de interacțiune, care poate duce la apariția de benzi suplimentare în spectrul IR sau la modificarea poziției și a conturului unor benzi a unor molecule poliatomice este așa-numita rezonanță Fermi. Rezonanța Fermi este o perturbație între două nivele de vibrație, de energii apropiate și de aceeași specie, adică de aceeași simetrie. Vom descrie în continuare ceva mai detaliat acest tip de interacțiune. În ansamblul de nivele de vibrație a unei molecule pot exista două nivele care să fie de energii apropiate. Dacă în urma absorbției unei radiații infraroșii moleculele trec într-o stare excitată pe aceste nivele de vibrație, atunci vibrațiile normale ce apar vor avea aproximativ aceeași energie. Dacă aceste nivele sînt de aceeași specie, atunci poate să apară o perturbație care duce la deplasarea unui nivel către energii mai mari, iar a celuilalt către energii mai mici. Un exemplu concret de acest fel îl prezintă molecula de bioxid de carbon (CO_2) (fig. 1.4). Vibrațiile normale (fundamentale) de frecvență ν_1 au aproximativ aceeași energie ca și vibrațiile normale ale primei armonici de frecvență $2\nu_2$. Întrucît acestea sînt de aceeași specie, ele se pot perturba reciproc.

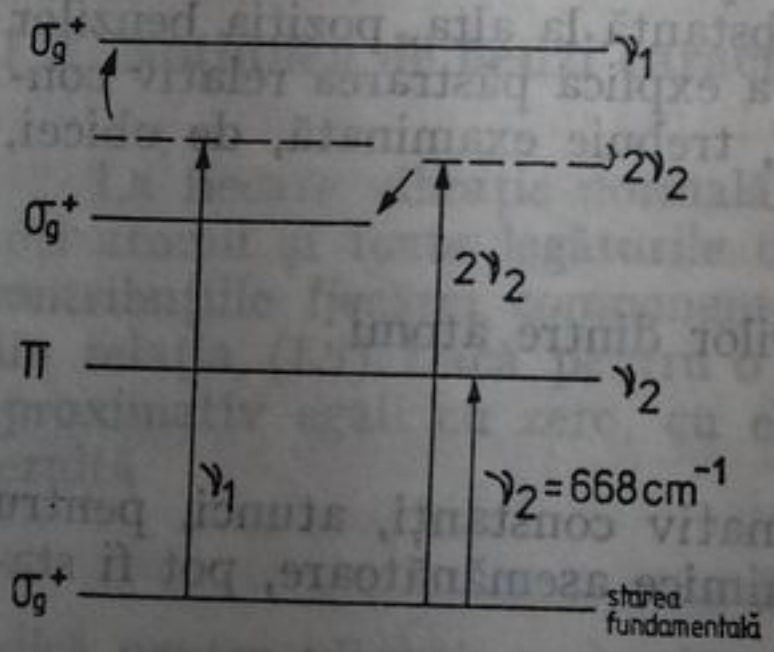


Fig. 1.4. Schema nivelelor energetice pentru CO_2.

Valoarea frecvenței armonicii $2\nu_2$ pentru CO_2 este de 1 334 cm^{-1}. Experimental, maximul benzii ce corespunde acestor vibrații apare

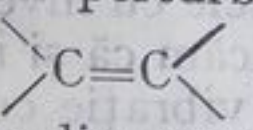
la 1 285,5 cm^{-1}, fiind deplasat față de poziția în care ar fi trebuit să apară. În plus, valoarea frecvenței vibrațiilor fundamentale, ν_1, este mult mai mare (1 388 cm^{-1}) decît cea care era de așteptat (1 339 cm^{-1}). Această deplasare a nivelelor de vibrație amintite este arătată în figura 1.4 prin săgeți. Există deci în momentul de față două subnivele de energie pentru vibrația $2\nu_2$, dar numai unul dintre aceste nivele este de aceeași specie cu nivelul ν_1, așa că numai acesta va fi perturbat. Trebuie să specificăm că și intensitățile benzilor care corespund tranzițiilor pe nivelele de vibrație ce participă la rezonanța Fermi se modifică. În cazul bioxidului de carbon, armonica de frecvență $2\nu_2$ are o intensitate apropiată de cea a benzii a cărui maxim are valoarea ν_1. Se observă astfel că rezonanța Fermi explică de ce distribuțiile intensităților dintr-un spectru nu sînt atît de simple cum ne-am fi așteptat, considerînd că benzile fundamentale active au intensități mai mari decît benzile ce corespund armonicilor sau a celor ce corespund unor combinații de frecvențe.

1.3. Descrierea unor grupări atomice care au benzi caracteristice

Gruparea X—H. O asemenea grupare atomică posedă benzi caracteristice, deoarece masa atomului de hidrogen este mult mai mică decît cea a atomului de care este legat. Atomul de hidrogen poate fi considerat că vibrează legat de o masă infinită (foarte mare) și deci vibrațiile corespunzătoare nu vor fi sesizate în raport cu masa. Atomul de hidrogen este, de asemenea, un atom terminal la orice legătură și deci va exista numai o legătură chimică. Acest lucru reduce numărul constantelor de forță de care depinde natura vibrațiilor. Dacă se mai ține cont și de faptul că hidrogenul este un atom monovalent, rezultă că constanta de forță este cam aceeași pentru diferiți atomi *X*. Prin urmare, gruparea *X*—H va avea benzi caracteristice (frecvențe caracteristice), în afară de cazul în care vibrația este perturbată de către o altă vibrație.

Grupări atomice terminale, de tipul C=O și grupări atomice cu mai multe legături. Gruparea C=O are o bandă de absorbție caracteristică foarte bine conturată [8]; ea este dată de vibrațiile de întindere (de valență). Întrucît gruparea C = O este o grupare terminală, numai atomul de carbon este implicat într-o altă legătură, iar acest lucru reduce numărul constantelor de forță, care determină poziția în spectru a vibrației respective. Subliniem că gruparea C = O are o constantă de forță care diferă de constantele de forță ale grupărilor de tipul C—O, C—C, C—H etc. În schimb, gruparea C=C are o constantă de forță

cam de aceeași mărime cu cea a grupării C=O, În consecință, dacă vibrațiile sînt și de aceeași specie (simetrie), ele pot interacționa.

O grupare atomică de tipul —C≡N are, de asemenea, o bandă caracteristică ce poate fi ușor identificată. În diferiți compuși chimici înrudiți, această grupare păstrează o distribuție a orbitalului relativ constantă și probabil că vibrațiile corespunzătoare nu sînt perturbate de altele. Alte grupări atomice cu legături multiple, ca  sau —C≡C—, prezintă niște benzi caracteristice acceptabile din punctul de vedere al analizei spectrale structurale, pentru că, de obicei, aceste grupări se comportă ca niște grupări izolate într-o moleculă. Notăm că pozițiile în spectru ale acestor benzi sînt mult mai sensibile la modificarea substituentului, deoarece grupările respective nu sînt terminale.

Grupări de tipul C—halogen, C—metal. Dacă un atom are o masă foarte mult diferită de masele atomilor din restul moleculei, atunci gruparea atomică ce conține atomul de masă mare prezintă o bandă caracteristică distinctă. Un exemplu îl constituie gruparea —C — As—, prezentă în unele hidrocarburi. Vibrațiilor de întindere ale grupării C — As le corespunde în spectru o bandă relativ distinctă, pentru că este puțin probabil ca aceste oscilații să se cupleze cu altele. Alte exemple de acest fel sînt legăturile atomice C — Cl, C — Br, C — metal etc. În schimb, vibrațiilor legăturii atomice C — N le corespunde o bandă care nu poate fi folosită ca o bandă caracteristică, deoarece masele atomilor C și N nu diferă prea mult, iar în plus acești atomi pot participa și la alte legături chimice.

1.4. Frecvențe caracteristice în spectrele de vibrație ale alcanilor

Să examinăm, pentru început, spectrele de oscilație IR ale compușilor etan (CH_3CH_3), propan ($CH_3CH_2CH_3$) și *n*-butan ($CH_3CH_2CH_2CH_3$). Benzile de vibrație ale acestor compuși în stare gazoasă sînt date în tabelul 1.3. Se observă că vibrațiile de întindere ale legăturii C — H apar, pentru aceste molecule, între 2 850 și 3 000 cm^{-1}. În spectru se găsesc între două și patru benzi de intensitate medie și benzi intense. Dacă într-o moleculă este prezentă atît gruparea CH_2 cît și gruparea CH_3, atunci în spectru trebuie să apară patru benzi corespunzătoare vibrațiilor de întindere, simetrice și antisimetrice, pentru fiecare dintre grupările amintite. Posibilitatea apariției simultane a acestor patru

Tabelul 1.3

Poziţiile benzilor de vibraţie (cm^{-1}) ale grupărilor CH_2 şi CH_3

Compusul	Vibraţii de întindere (CH_3)		Vibraţii de întindere (CH_2)		Vibraţii de forfecare (CH_2)		Vibraţii de forfecare simetrice (CH_2)	Vibraţii de rotaţie (CH_2)	Vibraţii de pendulare (CH_2)	Vibraţii de rotaţie (CH_2)
	simetrice	antisimetrice	simeetrice	antisimetrice	simtrice	antisimetrice				
CH_3CH_3 (gaz)	2 954 i* 2 915 i	2 996m**			1 379s***	1 472 s		1 190		
$CH_3CH_2CH_3$ (gaz)	2 885 m	2 968 i 2 960 m		2 980 m	1 375 m 1 370 m	1 470 i 1 465 i	1 468 i	870 1 155 m 923	1 053 m 748 i	1 336
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ (gaz)	2 860 s	2 960 i	~2 870	~2 940	1 390 i	1 466 i	1 466 i	970 i	734 m	1 340 s

Intensităţi relative:
* i — intensă
** m — medie
*** s — slabă

benzi într-un singur spectru depinde de poziția relativă a acestor benzi, de activitatea IR a vibrațiilor grupărilor amintite pentru moleculele studiate precum și de puterea de separație a spectrofotometrului cu care se înregistrează spectrele.

Tot în acest domeniu spectral pot apărea și alte benzi, cum ar fi unele armonici, sau combinații de benzi, așa că nu trebuie să ne așteptăm doar la patru benzi distincte în această regiune.

Benzile de vibrație corespunzătoare vibrațiilor de forfecare ale grupărilor CH_3 și CH_2 apar într-o regiune a spectrului relativ limitată. Aici este greu de deosebit banda ce corespunde vibrațiilor de forfecare antisimetrice ale grupării CH_3, de banda corespunzătoare vibrațiilor simetrice de forfecare ale grupării CH_2, deoarece ele se deosebesc puțin ca poziție.

Vibrațiilor de deformație ale grupărilor CH_2 și CH_3 le corespund benzi situate în domeniul spectral 1 200—700 cm^{-1} [20]. Vom vedea că aceste benzi sînt în general slabe ca intensitate, iar pozițiile lor depind foarte mult de complexitatea hidrocarburilor. De aceea, aceste benzi nu prea sînt folosite în analizele structurale.

Făcînd analiza frecvențelor acestor trei compuși simpli, putem trece acum la studiul spectrelor de vibrație ale hidrocarburilor parafinice normale. Ținînd cont de cele prezentate mai sus, în tabelul 1.4 sînt date pozițiile benzilor de vibrație caracteristice hidrocarburilor parafinice normale. Spectrele au fost obținute pentru soluții în tetraclorură de carbon (CCl_4) sau în sulfură de carbon (CS_2).

Tabelul 1.4

Benzi de vibrație caracteristice pentru hidrocarburile parafinice normale (solvite în CCl_4 și CS_2)

Cui i se atribuie	Poziția aproximativă (cm^{-1})
CH_3 (vibrații de întindere antisimetrice)	2 960
CH_3 (vibrații de întindere simetrice)	2 870
CH_2 (vibrații de întindere antisimetrice)	2 925
CH_2 (vibrații de întindere simetrice)	2 855
CH_3 (vibrații de forfecare antisimetrice)	1 470
CH_3 (vibrații de forfecare simetrice)	1 380
CH_2 (vibrații de forfecare simetrice)	1 470
CH_2 (vibrații de pendulare)	1 305
CH_2 (vibrații de deformare)	720
CH_3 (vibrații de deformare în plan)	1 140 — 1 130

Intensitățile benzilor de vibrație ale hidrocarburilor parafinice normale sînt determinate de numărul relativ de grupări atomice pentru fiecare tip în parte. De exemplu, odată cu mărirea lanțului hidrocarburii, deci cu introducerea unei grupări CH_2 în plus, intensitatea benzilor ce corespund vibrațiilor grupării CH_2 va crește. Astfel, benzile de la 1 305 cm^{-1} și 720 cm^{-1}, care aparțin grupării CH_2, vor deveni de intensitate medie și, respectiv, de intensitate mare. Natural că și banda de la 1 470 cm^{-1} va crește în intensitate, deoarece tot în acest loc se va găsi și banda ce corespunde vibrațiilor grupării CH_2. Benzi similare de absorbție se obțin în cazul în care hidrocarburile parafinice normale sînt studiate în stare lichidă sau în stare solidă.

Banda de vibrație de la 720 cm^{-1}, care corespunde vibrațiilor de deformație de pendulare ale grupării CH_2, poate fi folosită pentru determinarea structurii moleculare a unor hidrocarburi cu un lanț care să cuprindă cel puțin patru grupări CH_2, deoarece pentru un număr mai mic de astfel de grupări poziția benzii nu mai rămîne constantă. De exemplu, pentru molecula C_4H_{10}, banda descrisă se găsește la 734 cm^{-1}.

În cazul parafinelor normale, un interes deosebit îl prezintă și vibrațiile de valență ale lanțului de atomi de carbon. Acestor vibrații le corespund benzi de mică intensitate, care se pot găsi în domeniul spectral de la 820 cm^{-1} pînă la 1 150 cm^{-1}. Aceste vibrații de valență pot interacționa cu vibrațiile de deformare ale grupărilor CH_2 și CH_3.

În domeniul frecvențelor joase (pînă la aproximativ 500 cm^{-1}) se găsește banda care aparține vibrațiilor de deformație ale lanțului hidrocarburii parafinice. Această bandă se deplasează către frecvențe mai mici, odată cu mărirea lungimii lanțului, fapt confirmat și de calculele teoretice.

1.5. Unele particularități ale intensităților benzilor IR în spectrele hidrocarburilor parafinice normale

În tabelul 1.5 sînt date intensitățile absolute ale benzilor IR, care aparțin grupărilor CH_3 și CH_2 din hidrocarburile parafinice normale, studiate experimental în stare gazoasă. Folosind aceste valori, se pot determina, de pildă, intensitățile unor benzi din aceleași domenii spectrale, dar pentru hidrocarburi parafinice mai complexe.

Din tabel se mai observă că benzile de absorbție pentru gruparea CH_3 sînt cam o dată și jumătate mai intense decît benzile ce aparțin grupării CH_2.

Tabelul 1.5

Intensităţile absolute globale pentru grupătrile CH_2 şi CH_3 din hidrocarburile parafinice normale, în stare gazoasă

Domeniul spectral (ν, cm^{-1})	A_{CH_3}	A_{CH_2}
~2 960 (~2 800 – 3 050)	41,5	29,5
~1 465 (~1 441 – 1 550)	3,35	1,93
~1 380 (~1 310 – 1 414)	1,33	0,60
~ 730	—	0,57

Intensităţile absolute ale benzilor IR pentru diferite hidrocarburi normale sînt prezentate în tabelul 1.6. Tot aici sînt date şi intensităţile totale pentru fiecare hidrocarbură în parte. Din tabelul 1.6 se vede că aproximativ 87% din întreaga energie este absorbită de vibraţiile de valenţă ale legăturii atomice C — H. Absorbţia ce corespunde vibraţiilor de deformaţie, simetrice şi antisimetrice, ale grupărilor CH_2 şi CH_3 este aproximativ cu un ordin de mărime mai mică decît absorbţia ce corespunde vibraţiilor de valenţă ν(C — H). Această distribuţie de

Tabelul 1.6

Valorile intensităţilor absolute ale benzilor de absorbţie în infraroşu, pentru unele hidrocarburi parafinice normale, în stare gazoasă

Domeniul spectral ν, cm^{-1}	Tipul de vibraţie	A_i					$\frac{A_i}{\sum A_i} q_0$
		etan	propan	*n*-butan	*n*-pentan	*n*-hexan	
~2 800–3 050	Vibraţii de valenţă, ν(C–H)	85,1	112	143	173	201	87,1
~1 310–1 550	Vibraţii de deformare, simetrice şi antisimetrice, pentru CH_2 şi CH_3	8,7	12,9	15,1	17,7	21,4	9,3
— 690–1 410	Vibraţii de deformare şi de valenţă pentru C–C	3,0	4,6	6,1	7,6	8,8	3,6
	$\sum_i A_i$	96,8	129,5	164,2	198,3	231,2	

intensități în spectrele IR se explică prin aceea că parametrii electrooptici, care determină intensitatea benzilor vibrațiilor de valență C — H, sînt mult mai mari decît parametrii electrooptici, care determină intensitatea vibrațiilor de deformație (a grupărilor CH_2 și CH_3).

Pentru a verifica veridicitatea determinărilor experimentale de intensități absolute, precum și pentru găsirea unor frecvențe necunoscute în spectroscopia moleculară a hidrocarburilor parafinice normale sînt folosite regulile sumelor pentru intensitățile benzilor IR și regulile sumelor pentru frecvențele și pătratele frecvențelor de vibrație [3]. Aceste reguli constau în următoarele. Se presupune că există un sistem de patru hidrocarburi parafinice normale, C_nH_{2n+2}, C_mH_{2m+2}, C_lH_{2l+2}, C_kH_{2k+2}, care pot fi împărțite în două grupe, în așa fel încît numărul atomilor de hidrogen și de carbon din fiecare grupă să fie același. Se admite că cele două grupe sînt alcătuite astfel: C_nH_{2n+2}, C_mH_{2m+2} și C_lH_{2l+2}, C_kH_{2k+2} (pentru aceasta trebuie să fie îndeplinită condiția $n + m = l + k$).

Pentru grupele de hidrocarburi alese sînt valabile relațiile

$$\alpha \sum_{i=1}^{n} \nu_i^2(C_nH_{2n+2}) + \beta \sum_{i=1}^{m} \nu_i^2(C_mH_{2m+2}) = \gamma \sum_{i=1}^{l} \nu_i^2(C_lH_{2l+2}) + \delta \sum_{i=1}^{k} \nu_i^2(C_kH_{2k+2}), \tag{1.3}$$

$$\alpha \sum_{i=1}^{n} \nu_i(C_nH_{2n+2}) + \beta \sum_{i=1}^{m} \nu_i(C_mH_{2m+2}) = \gamma \sum_{i=1}^{l} \nu_i(C_lH_{2l+2}) + \delta \sum_{i=1}^{k} \nu_i(C_kH_{2k+2}), \tag{1.4}$$

$$\alpha \sum_{i=1}^{n} A_i(C_nH_{2n+2}) + \beta \sum_{i=1}^{m} A_i(C_mH_{2m+2}) = \gamma \sum_{i=1}^{l} A_i(C_lH_{2l+2}) + \delta \sum_{i=1}^{h} (C_kH_{2k+2}), \tag{1.5}$$

în care coeficienții α, β, γ, δ satisfac următoarele două condiții

$$\left.\begin{aligned} \alpha n + \beta m &= \gamma l + \delta k, \\ \alpha + \beta &= \gamma + \delta. \end{aligned}\right\} \tag{1.6}$$

Regula sumei pentru intensități absolute, (1.5), se poate formula și în felul următor: dacă totalitatea hidrocarburilor parafinice normale

poate fi împărțită în două grupe, astfel încît în fiecare grupă să fie același număr de atomi de hidrogen și de carbon, atunci suma intensităților absolute ale benzilor IR ale tuturor hidrocarburilor dintr-o grupă este egală cu aceeași mărime din cealalată grupă.

Iată și cîteva exemple de îndeplinire a relațiilor (1.4)—(1.6) (ν este exprimat în cm^{-1}, iar A_i în $cm^2 \cdot 10^{-8}/(s \cdot mol)$)

$$\Sigma \nu^2(C_3H_8) + \Sigma \nu^2(C_5H_{12}) = \Sigma \nu^2(C_6H_{14}) + \Sigma \nu^2(C_2H_6); \qquad (1.7)$$

$$(93{,}26 + 141{,}69) \cdot 10^6 = 238{,}95 \cdot 10^6; \quad (161{,}63 + 69{,}72) \cdot 10^6 = 235{,}35 \cdot 10^6;$$

$$\Delta = -0{,}4 \cdot 10^6 \ (0{,}2\%);$$

$$\frac{1}{3}\Sigma\nu(C_3H_8) + \frac{2}{3}\Sigma\nu(C_5H_{12}) = \Sigma\nu(C_6H_{14}); \qquad (1.8)$$

$$\frac{1}{3} \cdot 43\,697 + \frac{2}{3} \cdot 79\,990 = 67\,893; \ 67\,916;$$

$$\Delta = -23 \ (0{,}03\%);$$

$$\Sigma A_i(C_3H_8) + \Sigma A_i(C_5H_{12}) = \Sigma A_i(C_6H_{14}) + \Sigma A_i(C_2H_6); \qquad (1.9)$$

$$(129{,}48 + 198{,}3) = 327{,}78; \ (231{,}18 + 96{,}8) = 327{,}98;$$

$$\Delta = 0{,}2 \ (0{,}06\%).$$

Trebuie specificat că regulile sumelor (1.4)—(1.6) sînt valabile atît pentru frecvențe înalte, de ordinul a 2 800—3 000 cm^{-1}, cît și pentru frecvențe mult mai joase.

1.6. Hidrocarburi cu lanțuri ramificate

Pentru aceste tipuri de hidrocarburi grupările atomice CH_2 și CH_3 au vibrații de întindere și de forfecare ale legăturii C — H, asemănătoare cu cele întîlnite pentru alcani normali. Pozițiile benzilor caracteristice ale hidrocarburilor cu lanțuri ramificate sînt date în tabelul 1.7.

Remarcăm faptul că în domeniul spectral al vibrațiilor de întindere ale legăturii chimice C — H poate exista un număr de benzi de vibrație mai mare sau mai mic decît patru, aceasta fiind funcție de numărul ramificațiilor hidrocarburilor studiate. Asemenea hidrocarburi pot conține, de exemplu, gruparea terțiară C — H. Benzile de vibrație ce cores-

Tabelul 1.7

Benzi caracteristice ale hidrocarburilor cu lanțuri ramificate, în spectrele din domeniul infraroșu

Cui sînt atribuite benzile caracteristice	Poziția aproximativă (cm^{-1})
CH_3 (vibrații de întindere antisimetrice)	2 960
CH_3 (vibrații de întindere simetrice)	2 870
CH_2 (vibrații de întindere antisimetrice)	2 925
CH_2 (vibrații de întindere simetrice)	2 855
CH_3 (vibrații de forfecare antisimetrice)	1 470
CH_3 (vibrații de forfecare simetrice)	1 380
CH_2 (vibrații de forfecare simetrice)	1 470
CH (vibrații de întindere)	2 890
CH (vibrații de pendulare)	1 340
$-C(CH_3)_3$ (vibrații de forfecare simetrice)	1 385 și 1 375
$-C(CH_3)_3$ (vibrații de forfecare simetrice)	1 395 și 1 365
$-C(CH_3)_2$ (vibrații de deformare în plan)	1 170, 1 155 și 840—790
$-C(CH_3)_3$ (vibrații de deformare în plan)	1 250 și 1 250—1 200

pund acestei grupări sînt mai puțin pronunțate (intense) decît benzile grupărilor CH_2 și CH_3, deoarece numărul de grupări terțiare CH este mai mic decît cel al grupărilor CH_2 și CH_3. Vibrațiilor de întindere ale grupării terțiare CH le corespunde o bandă în domeniul spectral 2 880—2 900 cm^{-1}. Aceasta este o bandă de intensitate slabă și uneori poate fi mascată de benzile ce aparțin grupărilor CH_2 și CH_3. Încă o bandă de intensitate slabă, care pare a fi tot o bandă a grupării terțiare CH, apare la 1 340 cm^{-1}. În spectrul Raman, această bandă apare la 1 333 cm^{-1}

Hidrocarburile cu lanțuri ramificate pot conține gruparea izopropil $-CH(CH_3)_2$, sau gruparea *t*-butil$-C(CH_3)_3$. Aceste grupări au benzi de vibrație caracteristice. Banda ce corespunde vibrațiilor simetrice de forfecare ale grupării CH_3, de la aproximativ 1 380 cm^{-1}, se despică în două benzi ale căror poziții se găsesc la 1 385 și 1 375 cm^{-1}. Pentru gruparea *t*-butil acestă bandă este, de asemenea, despicată în două, iar pozițiile acestor benzi se găsesc la 1 395 și 1 365 cm^{-1}. Gruparea izopropil mai are încă două benzi caracteristice la aproximativ 1 170 și 1 155 cm^{-1}. Două benzi mai prezintă și gruparea *t*-butil la aproximativ 1 250 și 1 250—1 200 cm^{-1}. De menționat că gruparea izopropil mai are o bandă în regiunea spectrală 840—790 cm^{-1}, dar aceasta are o aplicabilitate limitată. Dacă grupările izopropil și *t*-butil sînt prezente într-un număr echivalent cu alte grupări din hidrocarbură, atunci benzile ce le aparțin vor fi unele de intensitate medie, iar altele intense.

Vibrații caracteristice ale grupării CH_3, cînd aceasta este legat de un atom sau de o grupare atomică puternic electronegativă. O primă obser-

vație generală care poate fi făcută este următoarea. Unele cercetări experimentale arată că un element electronegativ, legat la grupul CH_3, face ca vibrațiilor de întindere, simetrice, ale legăturii CH, să le corespundă frecvențe mai mari. Așa, de pildă, într-o moleculă de tipul

$$CH_3—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3,$$

gruparea atomică $CH_3 — O —$ are maximul benzii ce corespunde vibrațiilor simetrice de întindere ale grupei metil

$$\overset{\overset{O}{\|}}{C}$$

la 2 966 cm^{-1}, în timp ce aceeași bandă, pentru gruparea $CH_3 —$ se găsește la 2 942 cm^{-1}. Vibrațiilor asimetrice de întindere ale aceluiași metil le corespund benzi care se găsesc tot la frecvențe mai înalte.

Un alt exemplu îl constituie seria $(CH_3)_4M$, în care M poate fi C, Si, Ge, Sn sau Pb. Pentru acești compuși, benzile ce corespund vibrațiilor asimetrice de întindere se găsesc în intervalul spectral 2 962 —2 999 cm^{-1}. Pentru primul element din serie, banda se găsește la 2 962 cm^{-1}, iar pentru ultimul, la 2 999 cm^{-1}. Maximul ce corespunde vibrațiilor simetrice de întindere se găsește pentru primul element din serie la 2 876 cm^{-1} și se deplasează pentru al doilea element pînă la 2 919 cm^{-1}, după care poziția benzii rămîne aproape constantă pentru toate celelalte elemente din serie.

Grupările $CH_3—O$ și $CH_3—N$ au benzile ce corespund vibrațiilor de întindere în intervalul spectral 2 830—2 760 cm^{-1}. De exemplu, eterii au o bandă de intensitate medie în intervalul 2 830—2 815 cm^{-1}, în timp ce aminele au o bandă în intervalul 2 820—2 760 cm^{-1}.

În continuare să privim mai îndeaproape vibrațiile de forfecare ale grupării metil, ce intră în compușii cîtorva grupări atomice reprezentative.

$$\overset{\overset{O}{\|}}{C}$$

Gruparea $CH_3 — C —$. Maximul benzii datorat vibrațiilor simetrice de forfecare ale grupării CH_3, care intră în componența alcanilor, se găsește la aproximativ 1 380 cm^{-1}. Această bandă are o poziție constantă pentru foarte multe tipuri de alcani. Cînd metilul este legat la un atom de carbon, așa cum este cazul cetonelor cu o structură de tipul

$$CH_3 — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — C —,$$

maximul benzii despre care a fost vorba mai înainte se deplasează spre valori mai mici și se găsește la aproximativ 1 360—1 355 cm^{-1}.

Totuși, în cazul unei structuri de forma $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O$, în care carbonilul este adiacent unui atom de hidrogen, banda ce corespunde vibrațiilor simetrice de forfecare are maximul la 1 375 cm^{-1}. În spectrul IR al metilacetatului, vibrațiilor simetrice de forfecare le corespund două benzi de vibrație, una la 1 440 cm^{-1}, fiind atribuită grupării CH_3-O-, și alta la 1 375 cm^{-1}, care a fost atribuită grupării $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$.

Vibrațiilor asimetrice de forfecare ale metilului, dintr-o structură de forma $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, le corespunde o bandă care are maximul la frecvențe mai joase decît banda corespunzătoare din spectre ale alcanilor (1 460 cm^{-1}).

Pentru o serie de derivați ai acetilacetonei, vibrațiilor asimetrice de forfecare ale metilului le corespund benzi în intervalul spectral 1 415—1 380 cm^{-1}, în timp ce vibrațiilor simetrice de forfecare le corespund benzi în intervalul spectral 1 390—1 350 cm^{-1}. Unele dintre aceste benzi caracteristice sînt trecute în tabelul 1.8.

Gruparea CH_3-O-. Banda caracteristică vibrațiilor simetrice de forfecare ale metilului, cînd acesta este adiacent la un atom de oxigen într-o structură de forma CH_3-O-C, se găsește la o frecvență mai mare decît 1 380 cm^{-1}, așa cum apare, de exemplu, pentru gruparea $CH_3-C\lesssim$. Astfel, pentru CH_3OH, benzile ce aparțin vibrațiilor simetrice de forfecare apar la 1 455 și 1 430 cm^{-1}, în timp ce pentru CH_3OCH_3, aceasta se găsește la 1 466 cm^{-1}. Pentru metilacetat, maximul benzii de mai sus se găsește la 1 440 cm^{-1}. Acesată deplasare spre frecvențele mai înalte ale vibrațiilor simetrice dintr-o structură de forma CH_3-O- poate să ducă la faptul că banda ce corespunde acestora să coincidă cu banda ce aparține vibrațiilor asimetrice de la aproximativ 1 460 cm^{-1} și, în consecință, atunci cînd probele studiate sînt în stare lichidă sau solidă, în intervalul spectral amintit mai sus poate să apară doar o singură bandă. De fapt chiar în stare de vapori, pentru dimetileter s-a obținut o singură bandă pentru vibrațiile simetrice și asimetrice, deși s-a folosit un spectrofotometru de rezoluție înaltă.

Gruparea $CH_3-N\lesssim$. Ca și în cazul grupării anterioare, prezența atomului de azot alături de metil face ca banda ce corespunde vibrațiilor simetrice să apară la frecvențe mai înalte. Intervalul corespunzător de frecvențe este 1 440—1 390 cm^{-1}.

Benzi caracteristice pentru gruparea CH_3

Structura grupării	Tipul de vibrație	Poziția
CH_3-M (M-metal)	Vibrații de întindere antisimetrice Vibrații de întindere simetrice	Depinde într-o mică măsură de M
CH_3-O (eteri)	Vibrații de întindere	2830–2815
CH_3-N (amine și imine)	Vibrații de întindere	2820–2760
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ (acetilacetone)	Vibrații asimetrice de forfecare Vibrații simetrice de forfecare	1415–1380 1390–1350
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ (cetone)	Vibrații asimetrice de forfecare Vibrații simetrice de forfecare	1450–1410 1360–1355
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O$	Vibrații asimetrice de forfecare Vibrații simetrice de forfecare	1450–1400 1400–1340
CH_3-O-	Vibrații simetrice de forfecare ale grupării CH_3*	1470–1430 1445–1430 (esteri)
CH_3-N	Vibrații simetrice de forfecare	1440–1390
CH_3-N- (amide)	Vibrații asimetrice de forfecare Vibrații simetrice de forfecare	1500–1450 1420–1405
CH_3-M (M-metal)	Vibrații asimetrice de forfecare Vibrații simetrice de forfecare	1450–1400 1400–1150
CH_3-B	Vibrații asimetrice de forfecare Vibrații simetrice de forfecare	1460–1405 1320–1280
CH_3-S	Vibrații simetrice de forfecare	1325–1300
CH_3-Si	Vibrații simetrice de forfecare	1260
$(CH_3)_2-Si$	Vibrații simetrice de forfecare	1260
$(CH_3)_3-Si$	Vibrații simetrice de forfecare	1250

Tabelul 1.8 (continuare)

Structura grupării	Tipul de vibrație	Poziția
CH_3-P	Vibrații simetrice de forfecare	1320—1280
CH_3-Ge	Vibrații simetrice de forfecare	~1250
CH_3-Sn	Vibrații simetrice de forfecare	~1205
CH_3-Pb	Vibrații simetrice de forfecare	~1170
CH_3-X (X — halogen)	Vibrații simetrice de forfecare**	1500—1250

* Benzile ce corespund vibrațiilor simetrice și antisimetrice de forfecare pot coincide.

** Deplasarea depinde de halogen.

În unele amide o bandă caracteristică grupării pe care o descriem apare la aproximativ 1 408 cm^{-1}. Un exemplu caracteristic în acest sens îl constituie molecula de N-metilacetamidă ($CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}-H$). În spectrul IR al acestei molecule, banda ce aparține vibrațiilor simetrice de forfecare ale metilului din gruparea $CH_3-N<$ are maximul la frecvențe mai mari decît banda ce corespunde aceloraşi vibrații din gruparea $CH_3-C<$. De menționat că ambele grupări se află în aceeași moleculă.

Dacă în unele molecule se găsesc mai multe grupări metil, atunci în spectrul IR pot apărea mai multe benzi (nu numai două) în jurul valorii de 1 400 cm^{-1}. De exemplu, în spectrul IR al moleculei de trimetilfosfină, $(CH_3)_3P$, se găsesc benzi de absorbție la 1 430, 1 417, 1 310 și 1 298 cm^{-1}. Toate aceste benzi sînt atribuite vibrațiilor simetrice și antisimetrice de forfecare ale grupării CH_3.

Gruparea CH_3-M. Remarcăm, mai întîi, că pozițiile benzilor IR ce aparțin vibrațiilor simetrice de forfecare ale metilului sînt mai sensibile la substituent decît benzile ce aparțin vibrațiilor asimetrice de forfecare. De asemenea, pozițiile acestor benzi depind foarte mult și de ambianța moleculară a acestei grupări. Acest lucru s-ar datora faptului că vibrațiile simetrice de forfecare sînt perturbate de alte vibrații de aceeași specie. Bellamy a sugerat că deplasările de frecvență ale vibra-

ților simetrice de forfecare pot fi corelate cu electronegativitatea atomului adiacent grupului CH_3. Pozițiile unor benzi, atunci cînd M este Si, S, P etc. sînt date în tabelul 1.8.

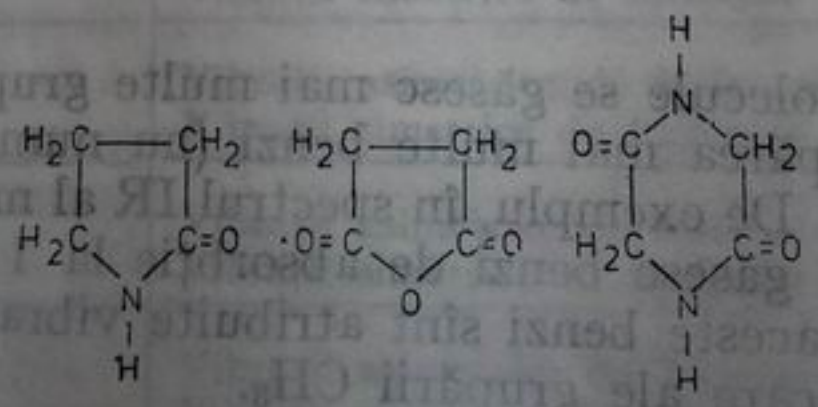
Vibrațiilor de deformare de pendulare le corespund benzi de intensitate medie, pozițiile lor aflîndu-se în intervalul spectral 1 300 — — 800 cm^{-1}. Aceste benzi nu sînt potrivite pentru a fi folosite în analizele spectrale de determinare a structurii moleculare.

Vibrații caracteristice grupării CH_2 cînd aceasta este adiacentă unor atomi sau grupări atomice electronegative. S-a arătat cum, în cazul alcanilor, gruparea CH_2 are benzi de absorbție caracteristice. Modul în care gruparea CH_2 poate să vibreze, precum .și denumirea vibrațiilor respective sînt date în figura 1.3. Să analizăm pe rînd aceste vibrații pentru diferite structuri atomice în care intră și gruparea CH_2.

Gruparea $-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$. Această structură este întîlnită în cetone, de exemplu. Prezența carbonilului nu deplasează prea mult benzile IR ce corespund vibrațiilor simetrice și antisimetrice de întindere ale grupării CH_2.

Banda datorată vibrațiilor simetrice de forfecare ale grupării $-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ se deplasează de la 1 465 cm^{-1} pînă la 1 435 — 1 405 cm^{-1}. Această bandă de absorbție IR poate fi considerată ca o bandă caracteristică pentru această grupare. Aceeași grupare poate face parte și dintr-o structură ciclică, așa cum sînt compușii următori:

Z-pirolidonă (pirolidin — Z — onă) — anhidridă succinică — 2,5 — dicetopiperazină



Pentru aceste molecule benzile ce corespund vibrațiilor de forfecare au maximele la frecvențe mai mari decît 1 435 cm^{-1}. Se pare că acest fapt se datorește influenței pe care o are gruparea N — H sau structura ciclică asupra vibrațiilor de forfecare ale grupării CH_2. De exemplu, în spectrul IR al ciclobutanonei maximele de la 1 479 și 1 470 cm^{-1} sînt atribuite vibrațiilor de forfecare ale grupării CH_2. Ambele maxime se găsesc la frecvențe mult mai mari decît cele care corespund structurii

$-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C\diagup\diagdown$, care face parte dintr-un sistem aciclic. Domeniul acestor benzi pentru sisteme ciclice este în general cuprins între 1475 și 1 425 cm^{-1}.

Gruparea $-CH_2-O-$. O primă observație este aceea că este dificil de găsit exemple de molecule care să conțină gruparea $-CH_2-O-$ și să nu conțină gruparea metilică (CH_3). În spectrele IR ale unor substanțe, grupării $-CH_2-O-$ îi corespunde o bandă caracteristică la 1 470 cm^{-1}, bandă care a fost atribuită vibrațiilor de forfecare ale grupării CH_2. În spectrul IR al oxidului de etilen există două benzi la 1 490 și 1 470 cm^{-1}, care au fost atribuite vibrațiilor de forfecare ale metilenului. O structură de forma $(CH_2)_2\diagup\diagdown\overset{O}{}\diagup\diagdown\overset{O}{}PCl$ are o bandă la 1 480 cm^{-1}, care aparține vibrațiilor de forfecare ale grupării CH_2.

În tabelul 1.9 sînt date pozițiile unor benzi de vibrație ce aparțin grupării CH_2, atunci cînd această grupare este adiacentă unor grupări polare.

Într-un compus de forma

$$\begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array}$$

1,3-dinitroglicerină
(1,3-glicerindinitrat)

banda de la aproximativ 1 430 cm^{-1} aparține probabil oscilațiilor de forfecare ale grupării CH_2. De fapt poziția acestei benzi pentru compușii neciclici este la 1 430 cm^{-1}.

Gruparea $-CH_2-N$. Benzile ce corespund vibrațiilor simetrice și antisimetrice de întindere ale grupării CH_2, atunci cînd această grupare intră în structura aminelor și amidelor, au maximele în domeniile spectrale cunoscute.

Benzile caracteristice vibrațiilor de forfecare apar în intervalul 1 450—1 405 cm^{-1}. În compuși ca N-etilacetamida, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-CH_2-CH_3$, aceste benzi apar la aproximativ 1 440 cm^{-1}.

În spectrele IR ale etilendiaminelor, vibrațiilor de forfecare ale grupării CH_2 le corespunde o bandă care se găsește la 1 460 cm^{-1}, în

Benzile de vibrație caracteristice grupării CH_2 cînd aceasta este vecină cu alte grupări polare

Structura	Vibrația	Domeniul spectral (cm^{-1})
Derivații ciclopropanului	inelului	1020 – 1000
Derivații ciclobutanului	inelului	1000 – 960
Derivații ciclohexanului	inelului	1005 – 925 și 1055 – 100
$-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ (sisteme cu ciclu mic)	de forfecare (diferite benzi)	1475 – 1425
$-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ (sisteme neciclice)	de forfecare	1435 – 1405
$-CH_2-NO_2$	de forfecare	1425 – 1415
$NCCH_2CH_2CN$	de forfecare	1425
$NCCH_2CN$	de forfecare	1420
$-CH_2-N$ (amide)	de forfecare	1440
$-CH_2-O-$ (sisteme cu ciclu mic)	de forfecare (diferite benzi)	1500 – 1470
$-CH_2-O-$ (sisteme neciclice)	de forfecare	1470 – 1435
$-CH_2-O-$ (esteri)	de forfecare	1475 – 1460
$-CH_2-S-$	de forfecare	1415
CH_2-M (M-metal)	de forfecare	1465 – 1400*
$NH_2CH_2CH_2NH_2$ (în complecși metalici)	de forfecare (2 benzi) de pendulare	1480 – 145 0 1400 – 1350
$-CH_2X_2$ (X – halogen)	de forfecare	1435 – 1385
$-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\|}{OH}$	oscilații de pendulare ale grupării CH_2	1200

* Depind de natura metalului

timp ce în spectrele IR ale complecșilor etilendiaminelor cu metale ca Pt, Ni, Cu, Pd, aceeași bandă apare în domeniul 1 480—1 450 cm^{-1}.

În compuși de forma CH_2X_2, în care X este un halogen, banda ce a fost atribuită vibrațiilor de forfecare ale metilenului apare în spectrul compusului CH_2F_2 la 1 435 cm^{-1} și se deplasează pînă la 1 388 cm^{-1} pentru CH_2Br_2.

Benzile ce aparțin vibrațiilor de deformare de rotație ale grupării CH_2 sînt mult mai sensibile la influența substituentului. De exemplu, pentru CH_2Cl_2, banda respectivă se găsește la 899 cm^{-1}, în timp ce aceeași bandă pentru CH_2Br_2 apare la 807 cm^{-1}.

Înainte de a trece la analiza benzilor de vibrație caracteristice din spectrele alchenelor, dăm, în tabelul 1.10, o serie de compuși care au benzi cu maximele în aceleași intervale spectrale ca și grupările atomice CH_2 și CH_3.

Tabelul 1.10

Unele grupări atomice, care au benzi caracteristice în aceleași intervale spectrale ca și grupările CH_2 și CH_3

Gruparea (compusul)	Domeniul spectral (cm^{-1})
— OH (legături de hidrogen) (dimerii acizilor carboxilici etc.)	3300—2500
— NH (legături de hidrogen) (săruri, amine ș.a.)	2900—2300
α, α — nitrodihalogen	1340—1325
α — nitrohalogen	1355—1340
α,β-nitro nesaturate	1360—1335
nitroterțiar	1360—1340
nitro primar, nitro secundar	1385—1360
nitroamine	1300—1260
N—N=O	1500—1440
derivați de piridină	1300—1250
$R-O-SO_2-R$	1420—1330
$(RO)_2SO_2$	1440—1350
RSO_2Cl	1375—1340
RSO_2N-	1370—1300
CF_3-CF_2-	1365—1325
$-N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N-$	1430—1130

Tabelul 1.10 (continuare)

Gruparea (compusul)	Domeniul spectral (cm^{-1})
$-P-$	1450 — 1435
$-P-CH_3$	1320 — 1280
$-P=0$	1350 — 1175
$Si-$	1430 — 1425
HCO_3^-	1420 — 1400
NH_4^+	1485 — 1390
NO_3^-	1410 — 1340
NO_2^+	1410 — 1370
$=CH_2$	1460
compuși aromatici	1500 — 1400

1.7. Benzi de vibrație caracteristice în spectrele alchenelor

Încă de la început remarcăm că benzile ce corespund vibrațiilor de întindere ale legăturii CH se găsesc la 3 040—3 010 cm^{-1}, ceea ce înseamnă că aceste poziții sînt la frecvențe mai mari decît pozițiile benzilor ce corespund acelorași vibrații, dar din grupările CH_2 și CH_3.

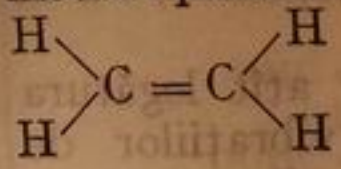
Apoi, vibrațiile de forfecare ale metilului și metilenului, cărora le corespund benzi la aproximativ 1 380 și 1 465 cm^{-1} nu sînt perturbate prea mult de prezența unei duble legături.

Un sistem cu o structură de forma $CH_2 = CR_1R_2$ (etilenă disubstituită asimetrică), în care R_1 și R_2 sînt diferiți radicali, are în spectrul IR o bandă caracteristică în intervalul 1 420—1 410 cm^{-1}, bandă ce aparține grupării $= CH_2$. De multe ori, această bandă se confundă cu banda de la 1 465 cm^{-1}, bandă ce aparține vibrațiilor de forfecare ale lui CH_2 și CH_3. De exemplu, pentru compusul $CH_2 = CHCH_2Cl$ (clorură de alil), care nu are gruparea metil, banda de la 1 420 cm^{-1} a grupării $= CH_2$ este ușor de identificat.

În structura alchenelor este prezentă întotdeauna și gruparea $C = C$. Vibrațiilor de întindere ale acestei grupări le corespunde o bandă ce poate să se găsească în intervalul 1 680—1 580 cm^{-1}. Poziția exactă a acestei benzi precum și intensitatea ei depind de gruparea ce se leagă

la carbonul cu legătură dublă. De asemenea, trebuie avută în vedere și modificarea momentului dipolar al grupării respective. Astfel, pentru etilenă, banda de la 1 628 cm^{-1}, care aparține vibrațiilor de întindere ale legăturii C = C, nu apare în spectrul IR, în schimb este foarte intensă în spectrul Raman.

Din analiza structurii de rotație a benzilor IR, precum și prin intermediul metodelor electronografice, s-au găsit următorii parametri geometrici pentru molecula de etilenă, care are o structură simplă, de forma



$$r(C=C) = 1{,}338\ Å;\ r(C-H) = 1{,}086\ Å;\quad \sphericalangle HCH = 117°30'.$$

Această moleculă este plană și aparține grupului de simetrie D_{2h}.

Parametrii electrooptici ai etilenei au fost determinați pe baza valorilor experimentale ale intensităților integrale ale benzilor de absorbție IR, folosind teoria valento-optică. Iată unele dintre aceste rezultate [3]:

$$\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial r(C-H)} = 0{,}5\ \frac{D}{Å};\quad \frac{1}{r_{CH}}\left(\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \beta} - \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \alpha}\right) = 0{,}25\ \frac{D}{Å}:$$

$$\mu_{CH} = -0{,}686\ D.$$

Cu α au fost notate modificările unghiului $\widehat{HCH}$, iar cu β modificările unghiului $\widehat{CCH}$. Pentru banda de vibrație de la 3 102 cm^{-1}, de pildă, determinările experimentale pentru intensitatea integrală dau valoarea $A = 12{,}4 \cdot 10^{-8}\ cm^2/(s.mol)$, iar pentru derivata momentului dipolar al moleculei în raport cu coordonata normală corespunzătoare, $\partial\mu/\partial q = 62{,}4$ u.e. C.G.S./$cm \cdot g^{1/2}$. Calculele teoretice dau pentru aceleași mărimi valorile: $A = 12{,}59$ și $\partial\mu/\partial q \approx 60$.

Cercetările experimentale au arătat că poziția benzii ce corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii C = C depinde de următorii factori.

1. Poziția benzii este determinată, în primul rînd, de natura substituenților atomilor de carbon implicați în legătura dublă conjugată.

2. Prezența halogenilor ca constituenți duce spre deplasarea benzii spre valori mai mari ale numerelor de undă. De exemplu, pentru etilenă, banda respectivă se deplasează la 1 628 cm^{-1}, iar pentru fluorenă ea se deplasează la 1 650 cm^{-1}. Prezența halogenilor ca substituenți duce, de asemenea, la modificarea formei benzilor.

3. Atunci cînd dubla legătură, C = C, este conjugată cu un inel aromatic, banda ce corespunde vibrațiilor de întindere C = C se va

deplasa spre valori mai mici ale numerelor de undă. De obicei, aceste deplasări nu sînt mai mari de 30 cm^{-1}. Aceeași influență o are și un carbonil conjugat cu legătura C = C.

4. Dacă într-o structură moleculară sînt conjugate două legături duble, C = C, una în raport cu cealaltă, atunci în spectru apar două benzi ce corespund vibrațiilor de întindere, iar banda ce se găsește la frecvențe mai joase este mai intensă decît cealaltă. Un exemplu concret în această privință îl constituie steroizii conjugați, care, adesea, au în spectru dubletul amintit mai sus.

5. Dacă într-o structură moleculară sînt prezente atît legătura dublă, C = C, cît și gruparea carbonil, C = O, atunci vibrațiilor de întindere ale acestor grupări le corespund în spectrul de vibrație două benzi. Banda ce corespunde carbonilului este mult mai intensă decît banda legăturii duble, C = C, iar aceasta din urmă va apărea ca un umăr la banda ce aparține legăturii C = O.

6. Prezența atomilor electronegativi în structurile olefinice duce, de asemenea, la deplasarea benzilor caracteristice, în raport cu pozițiile acelorași benzi, dar pentru olefine nesubstituite.

Mulți compuși care nu au o structură olefinică, cum ar fi alcoolii, unii alcani, iminele, oximele, cetonele, compușii aromatici, au benzi de absorbție IR în același interval spectral, 1 680 — 1 580 cm^{-1}, ca și alchenele. În unele cazuri pot avea loc și interferențe ale acestor benzi.

Benzile ce corespund vibrațiilor de deformare neplane ale atomilor de hidrogen din structura alchenelor se găsesc în domeniul spectral 970—660 cm^{-1}. Pozițiile acestor benzi depind de substituenții atomilor de carbon implicați în legăturile duble. Cele cinci tipuri de combinații posibile de substituenți precum și intervalele spectrale corespunzătoare benzilor caracteristice sînt date în tabelul 1.11. În același interval spectral se găsesc și benzile altor compuși, cum ar fi compușii aromatici. De multe ori, din acest motiv benzile din tabelul 1.11 pot fi mascate.

Gruparea — C = C — H are benzi caracteristice și în regiunea spectrală 3 100—3 000 cm^{-1}. În acest interval spectral pot apărea una sau două benzi care sînt atribuite vibrațiilor de întindere ale grupării olefinice CH. Cînd există un singur substituent atașat legăturii duble ($RCH{=}CH_2$), cele două benzi au maximele la 3 040—3 010 și 3 098—3 075 cm^{-1}. Dacă într-o alchenă sînt doi substituenți de tip *R* ($RRC{=}CH_2$), atunci apare o singură bandă la 3 079 cm^{-1}. Pentru o alchenă cu o structură moleculară de forma $RRC{=}CRH$ apare o singură bandă la 3 019 cm^{-1}.

Pezența unui halogen în structura moleculară a unei alchene poate produce o deplasare a tuturor benzilor discutate mai sus. De exemplu, în spectrul 1,1-dicloretilenei banda datorată vibrațiilor de întindere are maximul la 3 085 cm^{-1}.

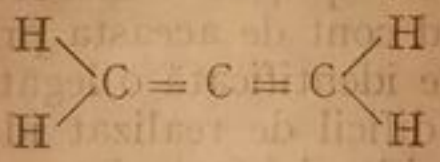
Tabelul 1.11

Intervalul spectral 970—660 cm^{-1}, pentru alchene

Structura compusului	Intervalul spectral, cm^{-1}
$R_1R_2C = CH_2$	895—885
$R_1R_2C = CHR_3$	850—790
$HR_1C = CH_2$	995—985
	915—905
$R_1HC = CHR_2$ (cis)	730—665
$R_1HC = CHR_2$ (trans)	980—960

Dacă într-o structură moleculară legătura dublă, C = C, este legată cu grupări alifatice, atunci grupării = C — H îi va corespunde o bandă care apare în spectru sub forma unui umăr la banda care corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii CH din gruparea alifatică.

În acest paragraf ne-am referit pînă acum la benzile caracteristice din spectrele de vibrație ale alchenelor, plecînd de la structura etilenei. Ținînd cont de acest lucru, este bine să ne oprim puțin și la benzile caracteristice din spectrele de vibrație ale hidrocarburilor alenice. Structura moleculei de alenă este următoarea:



Se observă că în comparație cu structura etilenei, apare doar o legătură dublă, C = C, în plus. Parametrii geometrici ai acestei structuri moleculare, determinați pe baza spectrelor de difuzie combinată și IR, au următoarele valori:

$$r(C = C) = 1{,}309\ Å;\ r(C - H) = 1{,}080\ Å;\ \sphericalangle HCH = 119°.$$

Din teoria de valență rezultă că lanțul C = C = C, din structura alenei, trebuie să fie liniar, iar grupările CH_2 se găsesc în două planuri reciproc perpendiculare, care conțin axa C = C =C. Această moleculă aparține deci grupului de simetrie D_{2d}.

Cea mai intensă bandă din spectrul IR aparține vibrațiilor de deformare în afara planului ale grupării CH_2, care are maximul la aproximativ 840 cm^{-1}. Intensitatea integrală a acestei benzi, pentru alenă

în stare gazoasă, este $A = 32{,}96 \cdot 10^{-8}$ cm²/(s · mol). Următoarea bandă foarte intensă în spectrul IR este banda ce aparține vibrațiilor de valență ale legăturii duble, C = C, care are maximul la aproximativ 1 957 cm^{-1}. Celelalte benzi care apar sînt de intensitate medie sau slabă.

1.8. Benzi de vibrație în spectrele alchinelor

În asemenea compuși, după fiecare atom de carbon poate să urmeze un atom de hidrogen sau o altă grupare de genul CH_3.

Gruparea C ≡ C are o bandă de vibrație care are maxime în intervalul 2 260—2 100 cm^{-1}. Poziția exactă depinde de grupările substituite la atomii de carbon implicați în legătura triplă, iar intensitatea benzii depinde de locul pe care îl ocupă legătura triplă în structura moleculei.

De exemplu, pentru compușii acetilenici monosubstituiți, o structură moleculară de forma $RC \equiv C-H$ (unde R este o grupare care nu este conjugată cu legătura triplă) are o bandă intensă la circa 2 120 cm^{-1}. Dacă substituentul, R este conjugat cu legătura triplă, atunci banda de mai sus devine mult mai intensă și se deplasează puțin către frecvențe joase.

În același interval spectral în care apar benzile de vibrație care corespund vibrațiilor de întindere ale legăturii C ≡ C apare și o serie de benzi ce aparțin altor compuși ca: hidrocarburi saturate, compuși siliconici, nitrili etc. Ținînd cont de aceasta precum și de interacțiunile ce apar atunci cînd trebuie identificată o legătură triplă C ≡ C într-un material nou, este foarte dificil de realizat identificarea. În asemenea condiții trebuie făcut apel și la alți factori, pentru a stabili corect structura moleculei pe care o studiem.

Vibrațiilor de întindere ale legăturii CH din structura C ≡ C — H le corespunde o bandă la aproximativ 3 300 cm^{-1}. Vibrațiilor de deformare ale aceleiași legături atomice le corespunde o bandă în intervalul 1 200—600 cm^{-1}. Menționăm că pozițiile exacte ale acestor benzi nu sînt suficient de bine precizate.

Reamintim că molecula de acetilenă în starea electronică de bază (C_2H_2) aparține grupului de simetrie $D_{\infty h}$. Lungimile legăturilor atomice pentru configurația de echilibru, determinate din analiza structurii de rotație a benzilor IR și Raman, au următoarele valori:

$$r_e(C \equiv C) = 1{,}2047 \text{ Å} \text{ și } r_e(C - H) = 1{,}0585 \text{ Å}.$$

1.9. Benzi caracteristice în spectrele de vibrație ale benzenului și derivaților săi

Molecula de benzen fiind plană, iar pozițiile atomilor de carbon în configurația de echilibru formînd un exagon regulat, molecula aparține grupului de simetrie D_{6h}. Lungimile legăturilor atomice CC și CH, după ultimele determinări, au valorile:

$$r_e(\mathrm{CC}) = 1{,}4000 \text{ Å și } r_e(\mathrm{CH}) = 1{,}0897 \text{ Å}.$$

Vibrațiilor de întindere ale legăturii CH din inelul benzenic le corespunde o bandă de vibrație la aproximativ 3 030 cm^{-1}. Această bandă apare deci în același interval spectral ca și benzile ce corespund vibrațiilor grupării CH din compușii olefinici. Dacă pentru acest domeniu spectral este folosită o prismă de NaCl, atunci benzile amintite mai sus nu vor putea fi rezolvate.

O regiune spectrală importantă pentru identificarea diferiților derivați ai benzenului este cuprinsă între 2 000 și 1 660 cm^{-1}. Pentru bezenul monosubstituit, de exemplu, apare o serie de patru benzi la aproximativ 1 880 cm^{-1}. Spectrele IR, pentru intervalul spectral amintit, ale diverșilor derivați de benzen, în care sînt înlocuiți 1 pînă la 6 atomi de hidrogen din inelul benzenic, sînt date în figura 1.5. Subliniem că

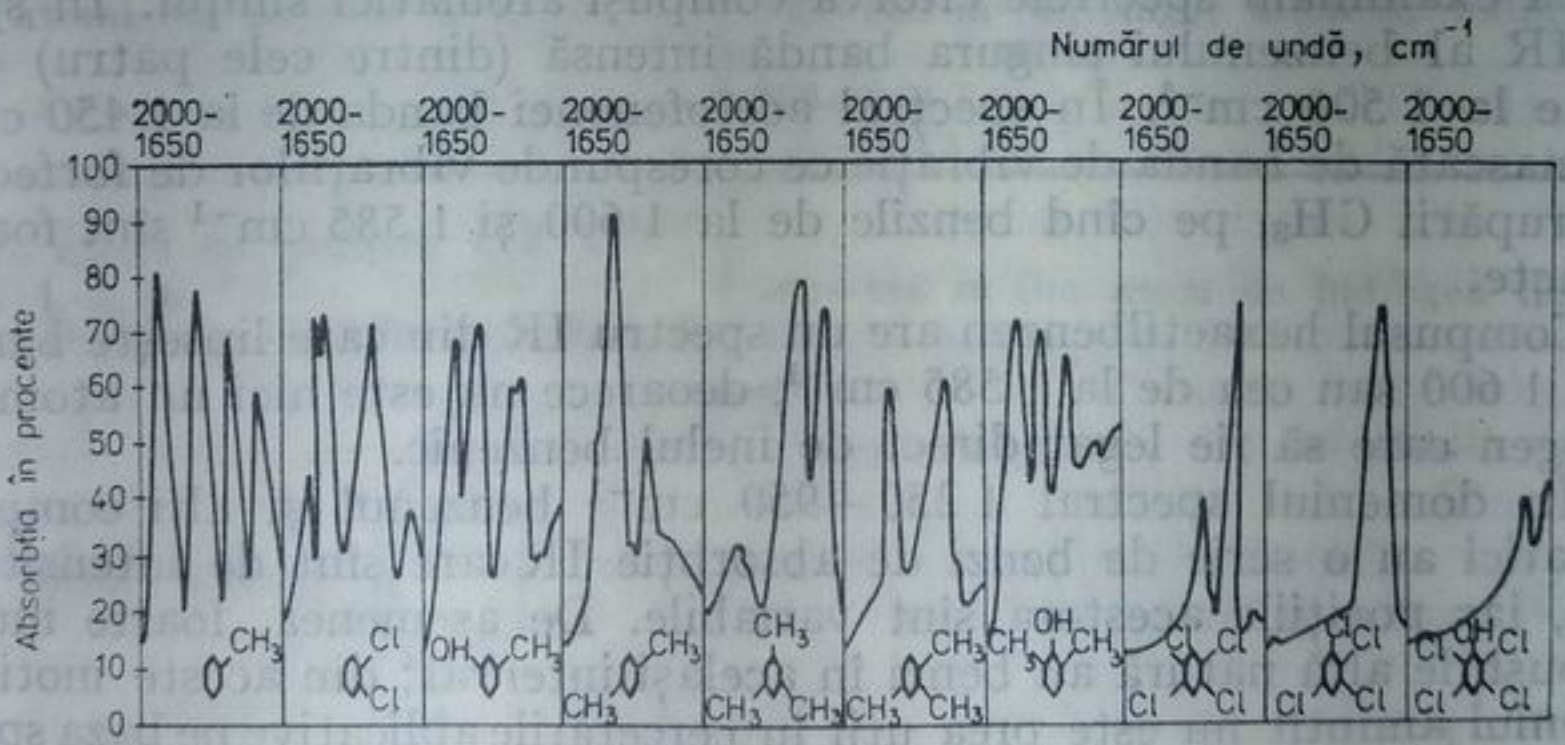


Fig. 1.5. Benzile de vibrație din intervalul spectral 2000 — 1750 cm^{-1} ale benzenului substituit.

numărul de benzi din acest interval spectral depinde numai de numărul de atomi de hidrogen substituiți. Benzile ce apar în intervalul amintit sînt rezultatul combinării unor benzi sau armonici. Întrucît acestea sînt de intensitate mică, trebuie folosite soluții de concentrație ridicată.

Atunci cînd substituenții sînt electronegativi (O, F, NO_2), aceste benzi sînt deplasate. Mai mult, dacă compusul conține gruparea carbonilică, atunci unele benzi pot să se suprapună cu banda foarte intensă a grupării C = O. Dintre compușii care au benzi în intervalul spectral 2 000—1 660 cm^{-1}, pentru identificarea benzilor sînt folosiți mai des alcanii și alchenele.

În intervalul spectral 1 600—1 450 cm^{-1} se găsesc, în general, patru benzi de vibrație caracteristice compușilor care au în structura lor moleculară un inel benzenic. Aceste benzi apar la aproximativ 1 600, 1 585, 1 500, și 1 450 cm^{-1}. Intensitatea lor este variabilă, depinzînd de substituenții prezenți în inelul aromatic. Dacă există un compus aromatic în care un substituent oarecare este conjugat cu inelul benzenic, atunci banda de vibrație de la 1 585 cm^{-1} este, de obicei, intensă. Poziția exactă a celor patru benzi depinde de tipul compusului aromatic precum și de starea de agregare a probelor de analizat. Banda de la 1 450 cm^{-1} este mai dificil de atribuit inelului benzenic, deoarece ea se găsește în apropierea benzii de la 1 465 cm^{-1}, care corespunde vibrațiilor de forfecare simetrice ale grupării metil (CH_3). Un alt exemplu îl constituie alchena, $CH_2 = CHCH(CH_3)CH_2CH_3$, care are o bandă intensă la 1 592 cm^{-1}. Alți compuși care prezintă benzi de vibrație în intervalul 1 600—1 450 cm^{-1} sînt: nitroalcanii, piridinele, alchenele, alcoolii și foarte mulți compuși anorganici.

Să examinăm spectrele cîtorva compuși aromatici simpli. În spectrul IR al benzenului singura bandă intensă (dintre cele patru) este cea de la 1 500 cm^{-1}. În spectrul acetofenonei banda de la 1 450 cm^{-1} este mascată de banda de vibrație ce corespunde vibrațiilor de forfecare ale grupării CH_3, pe cînd benzile de la 1 600 și 1 585 cm^{-1} sînt foarte distincte.

Compusul hexaetilbenzen are un spectru IR din care lipsește banda de la 1 600 sau cea de la 1 585 cm^{-1}, deoarece nu este nici un atom de hidrogen care să fie legat direct de inelul benzenic.

În domeniul spectral 1 250—950 cm^{-1} benzenul și alți compuși aromatici au o serie de benzi de absorbție IR care sînt de intensitate slabă, iar pozițiile acestora sînt variabile. De asemenea, foarte mulți compuși de altă natură au benzi în același interval; din aceste motive, domeniul amintit nu este prea util în cercetările aplicative pe baza spectrelor de vibrație IR.

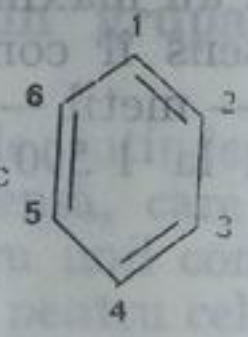
Benzile de vibrație ce se găsesc în intervalul spectral 950—650 cm^{-1} sînt funcție de natura și de poziția substituenților din inelul benzenic. În tabelul 1.12 sînt date frecvențele caracteristice ale diferiților compuși aromatici care se găsesc în intervalul de frecvențe 950—650 cm^{-1}.

În cazul în care ca substituenți în inelul benzenic figurează grupările metil și cele metilenice, datele experimentale confirmă faptul

Tabelul 1.12

Benzi de vibrație caracteristice ale benzenului substituit (950 — 650 cm^{-1})

Numărul de atomi de hidrogen substituiți în inelul benzenic*	Poziția benzii caracteristice (cm^{-1})
Un singur atom	770—730 i** (cinci atomi de hidrogen liberi) 710—690 i
Doi atomi din poziția orto (1,2)	770—735 i (patru atomi de hidrogen liberi)
Doi atomi din poziția meta (1, 3)	810—750 i (trei atomi de hidrogen liberi) 725—680 m*** (nu apare totdeauna)
Doi atomi din poziția para (1, 4) sau patru atomi din pozițiile 1, 2, 3, 4	860—800 i (doi atomi de hidrogen liberi)
Trei atomi din pozițiile 1, 2, 3	800—770 i (trei atomi de hidrogen liberi) 720—685 m (nu apare totdeauna)
Trei atomi din pozițiile 1, 2, 4	860—800 i (doi atomi de hidrogen liberi) 900—860 m (un atom de hidrogen liber)
Trei atomi din pozițiile 1, 3, 5	900—860 m (un singur atom de hidrogen liber) 865—810 i 730—675 i
Patru atomi din pozițiile 1, 2, 3, 5 sau 1, 2, 4, 5 Cinci atomi din pozițiile 1, 2, 3, 4, 5	900—860 m (un atom de hidrogen liber)



* Inelul benzenic

** i — bandă intensă

*** m — bandă de intensitate medie

că benzile caracteristice care aparțin vibrațiilor de întindere și de forfecare ale grupărilor CH_3 și CH_2 își păstrează aproape constant pozițiile în spectru. Ele nu sînt, în general, mascate de benzile ce aparțin inelului benzenic. Totuși, pentru unele molecule, banda de vibrație a inelului benzenic, ce are maximul la 1 500 cm^{-1}, maschează uneori banda de la

1 465 cm^{-1}, care aparține vibrațiilor de forfecare ale grupărilor CH_3 și CH_2. Pentru unele substanțe în stare solidă, aceste benzi pot fi benzi largi, sau chiar pot să se suprapună.

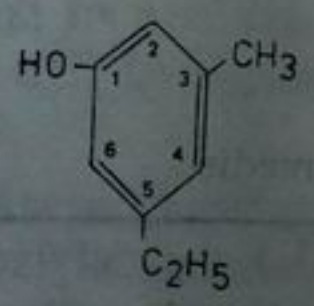
Pentru unii compuși simpli, ca toluenul sau etilbenzenul, vibrațiile de forfecare ale grupărilor CH_2 și CH_3 pot fi ușor de identificat, mai ales cînd spectrele IR sînt obținute pentru soluții. Dacă se obțin spectrele IR pentru unele substanțe în stare lichidă, benzile respective sînt largi, dar totuși ușor de identificat. Un alt exemplu. Dacă drept substituenți în inelul benzenic figurează grupările izopropil sau terțbutil, în spectrele IR se observă despicarea benzii ce aparține vibrațiilor de forfecare simetrice ale metilului.

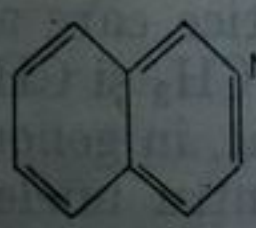
Pentru unele sisteme cu mai multe inele benzenice, cum ar fi compusul $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, în spectrul IR se observă bine banda de la 1 500 cm^{-1}, bandă ce aparține vibrațiilor inelului benzenic. Sînt, de asemenea, distincte și benzile de la 1 465 și 1 380 cm^{-1}, benzi ce aparțin vibrațiior de forfecare ale grupării CH_3. Pentru unii compuși de același gen apare încă o bandă la 1 400 cm^{-1}.

Prezența unui atom de azot sau a grupărilor CO, CN ori NO_2 în inelul benzenic poate face relativ dificilă identificarea benzilor ce aparțin metilului și metilenului.

Înainte de a încheia prezentarea benzilor caracteristice ce aparțin compușilor aromatici, amintim și faptul că atunci cînd există un derivat bifenilic, în care fiecare inel aromatic are substituenți diferiți, atunci în spectrul IR ar trebui să fie prezente benzi caracteristice pentru fiecare inel benzenic.

O altă observație generală este următoarea. Un inel aromatic conjugat are o bandă caracteristică la aproximativ 1 585 cm^{-1}, iar un inel benzenic neconjugat are o bandă la aproximativ 1 600 cm^{-1}. Totuși, mulți compuși aromatici pot avea benzi care au maximele situate între aceste două benzi. Un exemplu în acest sens îl constituie molecula 3 — metil — 5 — etilfenol (1 — hidroxi — 3 — metil — 5 — etilbenzen), care are o bandă de vibrație caracteristică la 1 590 cm^{-1}. Structura acestei molecule este de forma:



Un alt compus policiclic, de forma 

(2—aminonaftalen sau β—naftilamină) prezintă în domeniul 950—650 cm^{-1} ur-

mătoarele benzi. Banda care are maximul la 780 cm^{-1} indică faptul că există un inel benzenic trisubstituit, în timp ce banda de la 760 cm^{-1}, este caracteristică unui inel aromatic cu doi substituenți.

Dintre grupările care au benzi caracteristice în același interval de frecvențe ca și inelele aromatice mai fac parte: gruparea NH_2 (amino), care are o bandă de vibrație caracteristică în apropiere de 1 600 cm^{-1}, gruparea NO_2 (nitro), care prezintă o bandă caracteristică la 1 575 cm^{-1}, bandă ce poate fi ușor confundată cu banda caracteristică inelului aromatic de la 1 585 cm^{-1}.

1.10. Vibrații caracteristice în spectrul IR al piridinei și derivaților ei

Piridina și derivații ei ar trebui să aibă un spectru de vibrație similar cu cel al benzenului și al derivaților benzenului, deoarece acești compuși au o structură asemănătoare.

În spectrul IR al piridinei benzile ce aparțin vibrațiilor de întindere ale legăturii CH se găsesc în apropierea zonei 3 070—3 020 cm^{-1}. Benzile ce aparțin vibrațiilor C = C și C = N apar în regiunile 1 660—1 590 cm^{-1} și 1 500 cm^{-1}. Dacă se consideră că piridina este un benzen monosubstituit, atunci atribuirile benzilor din intervalul spectral 900—700 cm^{-1} ar trebui să se facă la fel ca în cazul derivaților de benzen.

1.11. Benzi de vibrație caracteristice compușilor care conțin gruparea C=O

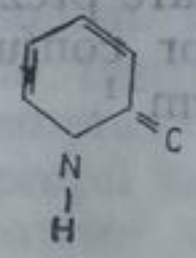
Vibrațiilor de întindere ale carbonilului le corespunde o bandă caracteristică intensă, care are maximul situat în intervalul 1 850—1 650 cm^{-1}. Pentru unii compuși acest interval este mult mai restrîns. Așa, de exemplu, pentru cele mai multe aldehide alifatice, banda carbonilului se găsește în domeniul de frecvențe 1 750—1 700 cm^{-1}. Starea de agregare a substanței are, de asemenea, influență asupra poziției maximului benzii C = O. S-a constatat că la substanțele în stare de vapori, aceste benzi se găsesc la frecvențe mai înalte, iar pentru eșantioane în stare lichidă sau solidă, benzile C = O se găsesc la frecvențe mai joase. Benzile ce aparțin vibrațiilor de valență C = O au maximele la frecvențe intermediare față de starea de vapori și cea solidă, dacă substanțele

sînt cercetate sub formă de soluții. Pentru ultima categorie o influență deosebită asupra poziției benzii o are și concentrația soluției.

Apoi, o influență substanțială asupra poziției benzii ce corespunde vibrațiilor de valență ale carbonilului o au natura și locul substituenților în inelul benzenic. De pildă, pentru următorii compuși,

4-piridonă

și



2-piridonă

benzile carbonilului se găsesc la 1 590 cm^{-1} și, respectiv, 1 650 cm^{-1}. Rezultă că trecerea legăturii N—H din poziția orto în poziția para față de C=O duce la o deplasare a benzii cu 60 cm^{-1}.

Influența unor substituenți alifatici asupra legăturii C=O, influență constatată prin modificarea poziției benzii C=O, este ilustrată în tabelul 1.13. Din tabel se vede că o deplasare apreciabilă spre frecvențe mari o au efectele polare de substituent (cazul fluorului).

Tabelul 1.13

Pozițiile benzilor ν(C = O) în spectrele IR ale compuși-lor de forma $R_1-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_2$

R_1	R_2	ν(C = O), cm^{-1}
CH_3	CH_3	1715
CH_3	C_2H_5	1715
CH_3	$n-C_3H_7$	1710
CH_3	$i-C_3H_7$	1715
CH_3	$t-C_4H_9$	1708
$i-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	1710
$t-C_4H_9$	$t-C_4H_9$	1687
$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	1710
CH_3	CF_3	1765

Merită subliniată și influența carbonilului asupra altor grupări din moleculă. De exemplu, banda ce corespunde vibrațiilor de deformare ale metilului dintr-o structură de forma $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ apare la 1 360 cm^{-1}.

maximul benzii metilenului dintr-o structură de forma $-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ se găsește la 1 420 cm^{-1}, în timp ce pentru hidrocarburi se află la 1 450 cm^{-1}.

Interacțiunile specifice (legături de hidrogen, transfer de sarcină etc.) ale carbonilului cu unii solvenți, substanțe sau chiar cu unele grupări atomice din interiorul moleculei duc la deplasarea benzii $\nu(C=O)$ spre frecvențe joase.

Dacă legăturile atomice C=O și C—*X* (*X* — halogen) sînt coplanare, atunci banda ce aparține vibrațiilor de valență ale carbonilului se deplasează spre frecvențe mari. Această deplasare nu se observă dacă lipsește coplanaritatea.

Aceeași deplasare spre frecvențe mari se observă și atunci cînd atomii electronegativi se găsesc în apropierea carbonilului.

1.12. Benzi de vibrație caracteristice grupărilor C—O—C, C—O—H și NH

Gruparea C—O—C. Ținînd cont de criteriile care au fost stabilite pentru identificarea benzilor caracteristice care corespund anumitor vibrații (v. § 1.2), se observă, în primul rînd, că masele atomilor de oxigen și de carbon nu diferă prea mult. Din acest motiv, și constantele de forță vor fi aproape egale. Întrucît sînt și alte legături atomice cu aceleași constante de forță, vibrațiile grupării C—O—C pot să interacționeze cu acestea din urmă; în consecință, benzile ce corespund unui asemenea gen de vibrații nu sînt potrivite pentru a fi folosite în analizele spectrale cantitative sau calitative.

Intervalul spectral în care se manifestă vibrațiile grupării C—O—C este 1 150—1 060 cm^{-1}. Unii compuși care conțin gruparea respectivă, cum sînt eterii ciclici, au însă benzi la 1 250, 890 sau 830 cm^{-1}.

Gruparea C—O—H. Această grupare atomică intră în structura moleculară a alcoolilor și poate fi identificată ușor cu ajutorul benzilor IR care apar în regiunile 1 200—1 050 și 1 400—1 250 cm^{-1}. Vibrațiilor de valență ale legăturii O—H le corespunde o bandă în intervalul 3 650—2 500 cm^{-1}. Asupra vibrațiilor și interacțiunilor acestei grupări cu alte grupări atomice vom reveni cu detalii, atunci cînd vom examina manifestările legăturilor de hidrogen în spectrul de vibrație (v. § 3.4)

Grupările atomice NH și CN. Gruparea NH se întîlnește în amide ($R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$), amine (primare $-RNH_2$ și secundare $-R_2NH$) și în sărurile de amoniu substituite. În toate spectrele de vibrație ale compușilor enumerați apar benzi caracteristice pentru gruparea NH. Frecvențele de valență ale grupării NH apar în intervalul spectral 3 500—2 400 cm^{-1}. În același domeniu apar și frecvențele de valență ale grupărilor OH și CH. În tabelul 1.14 sînt date vibrațiile caracteristice pentru unele amine.

Tabelul 1.14

Vibrații caracteristice ale aminelor

Vibrația	Poziția maximului (cm^{-1})
A. *Amine primare*	
N — H (vibrații de întindere simetrice)	3400 ± 100*
N — H (vibrații de întindere antisimetrice)	
NH_2 (vibrații de deformare)	1620—30
NH_2 (vlbrații de torsiune)	290
Armonică a vibrațiilor de torsiune NH_2	496 ± 24
C — N (vibrații de întindere)	a) carbon α primar 1079 ± 11 b) carbon α secundar 1040 ± 3 c) carbon α terțiar 1030 ± 8
B. *Amine secundare*	
N — H (vibrații de întindere)	3400 ± 100**
C — N — C (vibrații de încovoiere)	427 ± 14
C — N (vibrații de întindere antisimetrice)	a) carbon α primar 1139 ± 7 b) carbon α secundar 1181 ± 10
N — H (vibrații de încovoiere antisimetrice)	a) carbon α primar 739 ± 11 b) carbon α secundar 718 ± 18
C. *Amine aromatice*	
C — N	a) primare 1350—1250 b) secundare 1260 ± 4 c) terțiare 1360—1310
N — C — N	1096, 1052 (pentru etilendiamină)

* Bandă antisimetrică
** O singură bandă

Benzile de vibrație ce aparțin vibrațiilor de întindere (valență) ale legăturii atomice C—N, ce intră în structura moleculară a unor amine și a unor clorhidrați ai aminelor sînt date în tabelul 1.15.

Tabelul 1.15

Pozițiile maximelor unor benzi de vibrație din spectrele unor amine

Compusul	C—N (vibrații de întindere simetrice)	C—N (vibrații de întindere antisimetrice)	C—N (vibrații de încovoiere)
Metilamină	1044		
Clorhidrat de metilamină	995		
Dimetilamină	930	1024	
Clorhidrat de dimetilamină	895		
Trimetilamină	826	1043	425, 365
Clorhidrat de trimetilamină	917	985	465, 406

În structura amidelor intră și gruparea carbonilică. Vibrațiilor de valență ale acestei grupări le corespunde o bandă în apropierea valorii de 1 650 cm^{-1}. Dacă substanța este studiată în stare solidă, atunci această bandă apare la frecvențe mai joase dacît în soluție.

Grupările atomice C=N, N=O *și* C≡N. Vibrațiilor de valență ale legăturilor C=N și N=O le corespund benzi în regiunea 1 690—1 480 cm^{-1}, poziția exactă a acestor benzi depinzînd de natura grupărilor ce înconjură legăturile amintite. Într-o structură alenică, $X=Y=N$, au loc vibrații care dau naștere la o bandă intensă în intervalul 2 280—2 120 cm^{-1}.

Legătura atomică C≡N are o bandă caracteristică în domeniul 2 260—2 120 cm^{-1}, care este de intensitate variabilă.

2 *Analize spectrale IR cantitative*

Atribuirea corectă a benzilor de vibrație din spectrele de vibrație diverselor grupări atomice, care intră în componența moleculelor, permite stabilirea exactă a structurii moleculelor, a substanțelor noi, sintetizate, a identificării substanțelor pure sau a determinării gradului de puritate a acestora. Întrucît analiza calitativă nu prezintă prea mari dificultăți atunci cînd se lucrează cu substanțe a căror structură moleculară este bine determinată, analizăm direct metodele de analiză cantitativă și principiile ce stau la baza acestor metode.

2.1. Legea Lambert-Beer

Analiza cantitativă efectuată cu ajutorul spectrelor moleculare de absorbție are la bază măsurarea intensităților benzilor, deoarece extincția acestora este proporțională cu concentrația și cu grosimea stratului absorbant.

Dacă se consideră că intensitatea fasciculului incident pe stratul absorbant este I_0, iar intensitatea fasciculului emergent este I, atunci, conform legii Lambert-Beer, densitatea optică, D, sau extinciția, E, determinată din relația $E = \ln(I_0/I)$, este direct proporțională cu concentrația probei și cu drumul parcurs de fascicul prin substanță, adică

$$E = \ln \frac{I_0}{I} = kcd. \qquad (2.1)$$

Dacă grosimea stratului, d, este exprimată în cm, iar concentrația în mol/litru, atunci k se numește coeficient de extincție molară, avînd dimensiunile $[l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}]$.

Se mai știe că mărimile care se măsoară, I și I_0, sînt deferite pentru frecvențe diferite și, prin urmare, densitatea optică, ca și coeficientul de extincție molară, depinde de numărul de undă, ν. În aceste condiții, relația (2.1) se scrie sub forma

$$E(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = k(\nu)cd. \qquad (2.2)$$

Mai notăm că în unele lucrări de specialitate coeficientul de extincție molară, k, se numește absorbanță molară și se notează cu a.

În cazul în care există un amestec de substanțe cu n componente, slăbirea intensității fasciculului de radiație care trece prin amestec este dată de însumarea absorbțiilor tuturor celor n componente. De data aceasta, extincția sau densitatea optică pentru amestecul cu n componente capătă forma

$$E(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)cd, \qquad (2.3)$$

în care k_i (ν) este coeficientul de extincție molară pentru componenta i și pentru numărul de undă ν.

Subliniem faptul că relația (2.3) este valabilă numai pentru o radiație strict monocromatică. În realitate, din cauză că aparatele spectrale au fante cu lărgimi finite, radiația ce trece prin substanța de studiat nu este strict monocromatică. Din această cauză, coeficienții de extincție molară se modifică, aceasta fiind una dintre cauzele care duc la neîndeplinirea legii Lambert-Beer.

Întrucît în spectroscopia de absorbție, în majoritatea cazurilor, substanța sau amestecul de lucru se găsesc în cuve, trebuie luată în considerare și micșorarea intensității fasciculului incident datorită trecerii prin cele două ferestre care delimitează cuva (fig. 2.1). Intensitatea fasciculului incident pe cuvă, I_0, este în primul rînd micșorată cu fracțiunea ρ, din cauza pierderilor prin reflexie. Așa că intensitatea fasciculului care pătrunde în prima fereastră are intensitatea $I_1 = I_0(1 - \rho)$. Din cauza absorbției radiației de către materialul din care este făcută fereastra, intensitatea fasciculului ce trece prin ea se micșorează pînă la valoarea I_2. Dacă se aplică pe această porțiune legea

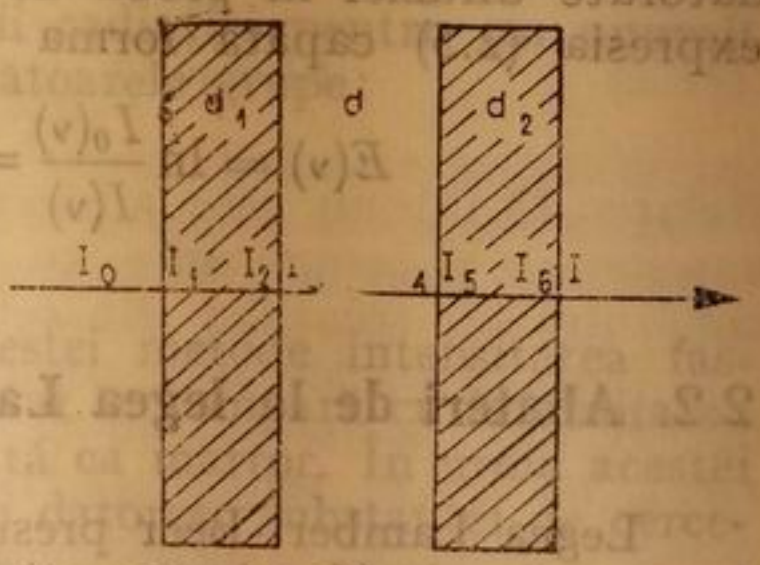


Fig. 2.1. Modificarea intensității fasciculului incident la trecerea printr-o cuvă de grosime d.

Lambert-Beer, se poate găsi mărimea I_2: $\ln(I_1/I_2) = k'd_1$, k' fiind un coeficient de absorbție ce caracterizează materialul din care este confecționată fereastra. Relații asemănătoare pot fi scrise și pentru intensitățile I_3, I_4, I_5, I_6. Remarcăm că și pierderile de radiație sînt funcție de numărul de undă, adică $\rho = \rho(\nu)$ și $k' = k'(\nu)$.

Absorbția în amestecul de studiat este determinată atît de fiecare componentă în parte, cît și de pierderile de radiație prin difuzie. Ținînd cont de cele arătate, legea Lambert-Beer se scrie sub forma

$$\ln \frac{I_3(\nu)}{I_4(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)\, c_i d + k_r(\nu, c_i) d, \qquad (2.4)$$

în care k_i (ν) reprezintă coeficienții de extincție pentru fiecare componentă din eșantion, c_i — concentrația fiecărei componente în parte, d — grosimea stratului absorbant. Termenul $k_r(\nu, c_i)$ reprezintă partea ce se pierde datorită difuziei radiației pe proba de analizat. Valoarea acestui termen depinde foarte mult de starea de agregare a probei.

Ținînd cont de cele arătate, extincția totală, $E(\nu)$, se poate scrie sub forma

$$E(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)\, c_i\, d + k_r(\nu, c_i)\, d + k'(\nu)\, (d_1 + d_2) - \ln [1 - \rho(\nu)]^4. \qquad (2,5)$$

Dacă adunăm termenii care reprezintă pierderile de radiație datorită absorbției în afara probei de studiu cu termenul care reprezintă pierderile datorate difuziei în proba de studiu într-un singur termen, atunci expresia (2.5) capătă forma

$$E(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu) c_i d + F(\nu, c_i, d). \qquad (2.6)$$

2.2. Abateri de la legea Lambert-Beer

Legea Lambert-Beer presupune existența unei dependențe liniare între extincție (densitate optică) și concentrație. În practică, de multe ori această dependență liniară este perturbată. Cauzele acestei perturbări sînt următoarele:

1) în substanța de analizat pot apărea asociații moleculare sau unele procese de disociere; de asemenea, pot avea loc interacțiuni cu moleculele solventului;

2) folosirea unor fante prea largi, fapt care duce la nerespectarea condiției de monocromaticitate;

3) erori de măsură datorate difuziei radiației pe eșantioanele de cercetat;

4) în cazul studierii unor probe în stare gazoasă o influență însemnată o are valoarea presiunii asupra lărgimii liniilor spectrale.

O generalizare a legii Lambert-Beer, care să țină seama de factorii care duc la nerespectarea acesteia a fost dată de Strong [22]. Expresia acestei generalizări este dată de relația

$$I = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_0 \, e^{-\sum_{i=1}^{n} k_i c_i d} \, d\nu. \tag{2.7}$$

Cu toate acestea, în spectroscopia IR nu se aplică relația (2.7). De aceea, în practică se folosește tot legea Lambert-Beer, însă introducîndu-se diferite corecții, pentru a micșora abaterile de la liniaritatea dintre $E(\nu)$ și concentrație.

2.3. Metode de înregistrare a spectrelor pentru determinarea intensității benzilor de vibrație

Metodele de măsurare a intensității radiației pentru un anumit număr de undă pot fi împărțite în următoarele grupe:

— metoda compensației;
— metoda diferențială;
— metoda liniei de bază.

Metoda compensației. În cadrul acestei metode intensitatea fasciculului care a trecut prin proba de cercetat se compară cu intensitatea fasciculului care a trecut prin proba luată ca martor. În urma acestei operații, pierderile de radiații care nu se datoresc substanței de cercetat pot fi excluse.

Metoda compensației se folosește mai ales pentru cercetarea probelor lichide și a soluțiilor. În aparatele cu două fascicule proba de analizat (cuva cu soluție) se așază în canalul de lucru, iar cuva cu solventul în canalul de comparație. Cuvele trebuie să fie de aceeași grosime. Raportul dintre intensitatea radiației incidente pe cuva de măsură, I_0, și intensitatea I a radiației ce a trecut prin această cuvă este dat de relația (2.6).

O relație asemănătoare se poate scrie și pentru raportul dintre intensitatea incidentă și intensitatea transmisă prin cuva de comparație de grosime d', și anume

$$E'(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I'(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)\, c_i'\, d' + F(\nu, c_i', d'), \tag{2.8}$$

în care $I'(\nu)$ este intensitatea radiației după trecerea prin cuva de comparație. Spectrofotometrele cu două fascicule dau direct transmisia, T, adică raportul dintre intensitatea radiației ce iese din cuva de măsură, $I(\nu)$, și intensitatea radiației emergente din cuva de comparație, $I'(\nu)$, $T(\nu) = I(\nu)/I'(\nu)$. Folosind relațiile (2.6) și (2.8) se găsește, pentru $\ln 1/T(\nu)$, expresia

$$E(\nu) = \ln \frac{1}{T(\nu)} = \ln \frac{I'(\nu)}{I(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)\, (c_i\, d - c_i' d') + F(\nu, c_i, d) - F'(\nu, c_i', d'). \tag{2.9}$$

Dacă măsurătorile sînt făcute astfel încît să se asigure pierderi de energie egale în ambele cuve, atunci $F(\nu, c_i, d) = F'(\nu, c_i', d')$, iar expresia (2.9) capătă o formă simplă

$$E(\nu) = \ln \frac{1}{T(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)\, (c_i\, d - c_i' d'). \tag{2.10}$$

Dacă se lucrează cu cuve de aceeași grosime, atunci $d = d'$ și relația (2.10) se scrie și mai simplu

$$E(\nu) = \ln \frac{1}{T(\nu)} = \sum_{i=1}^{n} k_i(\nu)\, d\, (c_i - c_i'). \tag{2.11}$$

Relația (2.11) nu este altceva decît legea Lambert-Beer pentru un amestec de n componente, cu deosebirea că aici intră diferența dintre concentrațiile soluțiilor din cele două cuve.

Dacă în fasciculul de comparație se găsește o singură componentă, de exemplu, solventul, notat cu indicele 1, adică toți $c_i = 0$, de la $i = 2$ la $i = n$, relația (2.11), devine

$$E(\nu) = \ln \frac{1}{T(\nu)} = \sum_{i=2}^{n} k_i(\nu)\, d\, c_i + k_1(\nu) d\, (c_1 - c_1'). \tag{2.12}$$

Apoi, dacă în cuva de măsură predomină componenta 1, adică solventul se poate considera $c_1 = c_1'$, relația (2.12) se scrie

$$E(\nu) = \ln \frac{1}{T(\nu)} \sum_{i=2}^{n} k_i(\nu)\, dc_i. \tag{2.13}$$

Presupunerile făcute sînt valalbie atunci cînd absorbția solventului este neglijabilă, $k_1(\nu) \approx 0$, pentru numărul de undă ν, analizat.

Coeficienții de extincție, $k_i(\nu)$, din relația (2.13), ai fiecărei componente, pot fi determinați trasînd curbele de etalonare pentru fiecare componentă în stare pură, solvită în solventul ce se găsește în cuva de comparație. Dacă mărimea $\ln(I_0/I)$ este reprezentată, într-un sistem rectangular de axe de coordonate, în funcție de concentrație, se obține, conform legii Lambert-Beer, o dependență liniară. Panta acestei funcții liniare dă coeficientul de extincție molară.

În cazul în care grosimea cuvei de măsură este mică, iar concentrațiile componentelor de la $i = 2$, la $i = n$ sînt însemnate, nu se poate neglija diferența de concentrație a componentei 1 (a solventului) din canalul de lucru față de cea din canalul de comparație. De data aceasta trebuie folosită, în canalul (fasciculul) de comparație, o cuvă de grosime variabilă, sau trebuie utilizată relația (2.12). Astfel, pentru a determina coeficientul de extincție molară, $k_1(\nu)$ (al solventului) se pot folosi cuve de grosimi diferite.

În unele situații trebuie să se țină cont că grosimile cuvelor din cele două canale diferă puțin. Așa, de pildă, dacă în canalul de comparație se găsește o singură componentă, notată cu indicele 1 (să zicem, solventul), a cărei absorbție nu se poate neglija, iar în canalul de lucru două componente, pentru care $c_1 + c_2 = 100\,\%$, atunci, înlocuind c_1 prin $100 - c_2$ în relația (2.10), se obține

$$E(\nu) = \ln \frac{I'(\nu)}{I(\nu)} = [k_2(\nu) - k_1(\nu)]\, c_2 d + 100\, k_1(\nu)\, d - k_1(\nu)\, c_1' d'. \tag{2.14}$$

Din relația obținută se vede că extincția depinde liniar de concentrație, dar dreapta ce s-ar obține nu ar trece prin originea axelor de coordonate. Din relația (2.14) mai reiese că la grosimi d' mai mari decît grosimea cuvei de lucru, d, pentru acele numere de undă pentru care absoarbe numai solventul, mărimea $\ln I'(\nu)/I(\nu)$ poate deveni negativă, adică transmisia T devine mai mare ca 1. În această situație, deasupra liniei de 100 % apar maxime de absorbție „răsturnate". Acest fenomen poate fi utilizat cu succes în metoda diferențială de înregistrare a spectrelor pentru determinarea poziției maximelor care aparțin diferitelor componente.

Metoda diferențială. Această metodă se bazează pe compararea intensităților fasciculelor care trec prin eșantionul de analizat și cel de comparație. Dacă cele două eșantioane sînt identice, un spectrofotometru cu două fascicule va înregistra o linie ce corespunde transmisiei

de 100% în întreg domeniul spectral. Dacă însă proba de analizat conține un număr mai mare de componente decît proba de comparație, atunci, în spectrul ce se obține, benzile de absorbție ce corespund componentelor ce se găsesc în ambele probe, în cantități egale, sînt aproape complet eliminate. De obicei, în canalul de comparație se găsește substanța care este prezentă și în canalul de lucru.

Metoda diferențială se aplică în special pentru studiul soluțiilor. Pentru aceasta se folosesc două cuve, A și B, de grosimi diferite, umplute, pe rînd, cu soluția de cercetat și cu soluția de comparație.

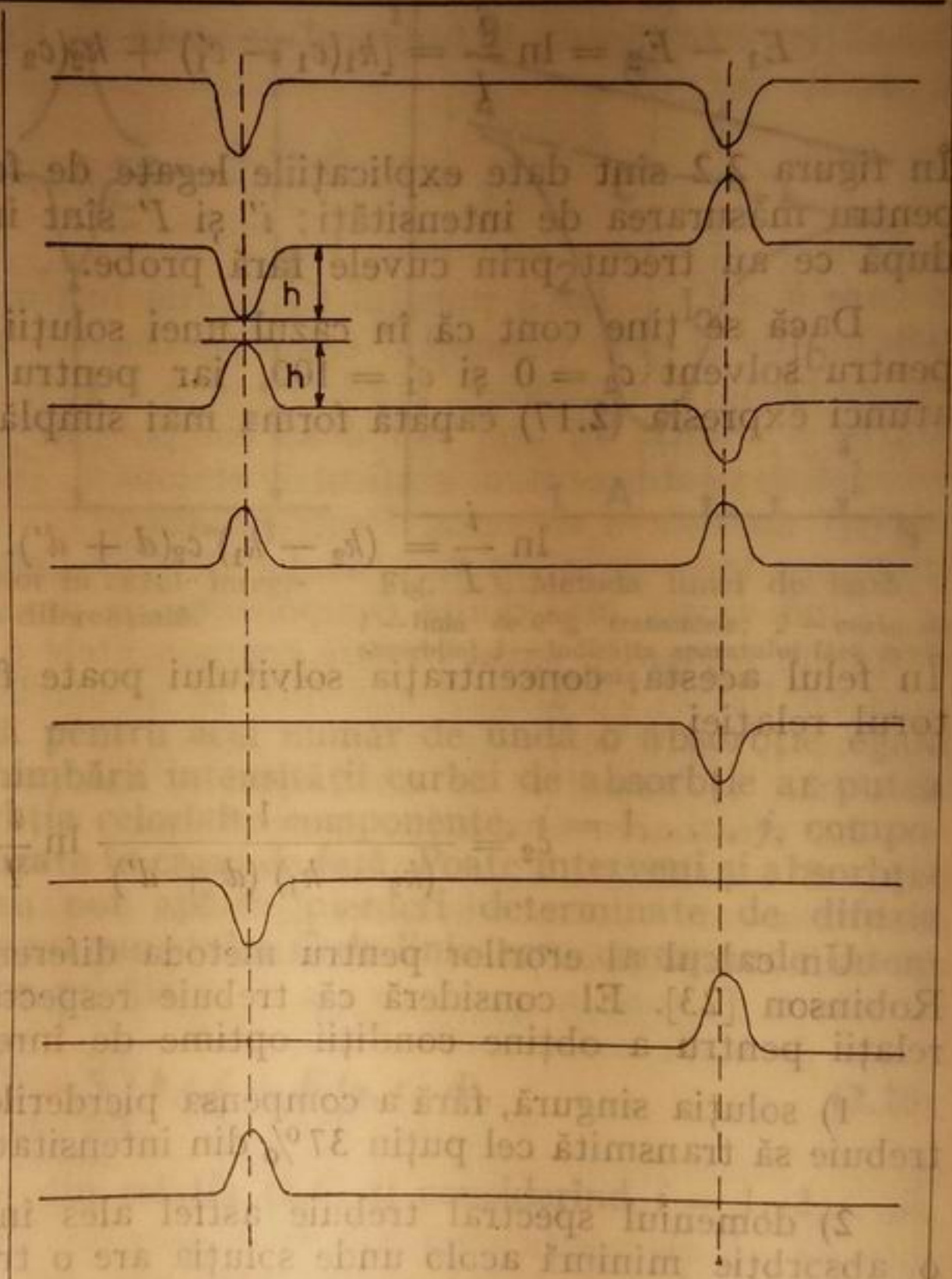
Pentru simplitate, admitem că există o soluție de cercetat cu două componente: solventul, de concentrație c_1, și o substanță oarecare, de concentrație c_2. Presupunem, de asemenea, că cuva A are o grosime d, mai mare decît a cuvei B ($d > d'$). Vom mai considera că $c_1 + c_2 = 100\%$, iar $c_1 \geqslant c_2$. Cuva de comparație se umple cu solventul, considerînd că este de concentrație c_1. Ținînd cont că există două cuve de grosimi diferite, două soluții, una de cercetat și alta de comparație, și două canale la spectrofotometrul care se utilizează, numărul de combinații posibile, ce pot fi făcute, este de opt. Acestea sînt date în tabelul 2.1. Indicele 1 arată că cuva este umplută cu solvent, iar indicele 2, cu soluția de cercetat.

În primul caz cuva A este umplută cu soluția de cercetat și fixată în canalul de lucru, iar cuva B este plină cu solvent. Dacă ambele cuve sînt umplute cu solvent, atunci este satisfăcută condiția $dc_1 > d'c'_1$, adică concentrația c_1 nu se deosebește de concentrația c'_1, deoarece a fost impusă condiția $d > d'$. Mai admitem că solventul absoarbe la numărul de undă ν_1, iar substanța solvită la ν_2.

În al doilea caz, cuva mai subțire, B, se umple cu soluție și se așază din nou în canalul de comparație. Întrucît concentrația solventului este mult mai mare decît concentrația substanței din soluția de cercetat și, în plus, grosimea cuvei A este mai mare, solventul din cuva A are o absorbție mai mare. Banda de absorbție a solventului, alcărei maxim este la numărul de undă ν_1 va apărea în spectru în aceeași direcție ca și în primul caz. Referitor la banda de absorbție a substanței de cercetat, la trecerea prin cuva A, căreia îi corespunde numărul de undă ν_2 este slăbită mai puțin decît în cazul în care ea ar trece prin cuva B. Pentru că instalația spectrofotometrică înregistrează raportul dintre intensitățile celor două fascicule după trecerea acestora prin canalele de lucru și de comparație, pentru numărul de undă ν_2 se înregistrează o transmisie mai mare ca 100%. Perechile de benzi din spectrele A_2B_1 și A_1B_2 (tabelul 2.1) sînt folosite ca un mijloc sensibil de punere în evidență a unor urme de substanță sau pentru determinarea cantitativă

Benzile de absorbție ale solventului într-o reprezentare diferențială

Fasciculul de lucru	Fasciculul de referință	Banda solventului ν_1	Banda solvitului ν_2
Soluție A_2	Solvent B_1		
Solvent A_1	Soluție B_2		
Soluție B_2	Solvent A_1		
Solvent B_1	Soluție A_2		
Soluție A_2	Soluție B_2		
Solvent A_1	Solvent B_1		
Soluție B_2	Soluție A_2		
Solvent B_1	Solvent A_1		



a componentelor din soluție. Pentru cazul A_2B_1 se poate aplica relația (2.10), care, în situația în care există două componente, capătă forma

$$E_1 = \ln \frac{I'}{I} = k_1(c_1 d - c_1' d') + k_2 (c_2 d - c_2' d'). \qquad (2.15)$$

Pentru cazul A_1B_2 se poate scrie

$$E_2 = \ln \frac{i'}{i} = k_1(c_1' d - c_1 d') + k_2(c_2' d - c_2 d'). \qquad (2.16)$$

Scăzînd E_2 din E_1 rezultă

$$E_1 - E_2 = \ln \frac{i}{I} = [k_1(c_1 - c_1') + k_2(c_2 - c_2')] (d + d'). \qquad (2.17)$$

În figura 2.2 sînt date explicațiile legate de folosirea acestei metode pentru măsurarea de intensități; i' și I' sînt intensitățile fasciculelor după ce au trecut prin cuvele fără probe.

Dacă se ține cont că în cazul unei soluții cu două componente, pentru solvent $c_2' = 0$ și $c_1' = 100$, iar pentru soluție $c_1 = 100 - c_2$, atunci expresia (2.17) capătă forma mai simplă

$$\ln \frac{i}{I} = (k_2 - k_1)\, c_2(d + d'). \qquad (2.18)$$

În felul acesta, concentrația solvitului poate fi determinată cu ajutorul relației

$$c_2 = \frac{1}{(k_2 - k_1)\,(d + d')} \ln \frac{i}{I}. \qquad (2.19)$$

Un calcul al erorilor pentru metoda diferențială a fost făcut de Robinson [23]. El consideră că trebuie respectate următoarele două relații pentru a obține condiții optime de înregistrare:

1) soluția singură, fără a compensa pierderile datorită solventului, trebuie să transmită cel puțin 37% din intensitatea radiației incidente;

2) domeniul spectral trebuie astfel ales încît solventul să aibă o absorbție minimă acolo unde soluția are o transmisie de 37%.

Metoda liniei de bază. Dacă analizele spectrale cantitative se efectuează pe baza unor probe ai căror parametri nu sînt reproductibili atunci cînd se refac eșantioanele de analiză, trebuie eliminată influența factorului $F(\nu, c_i, d)$ din relația (2.6). Excluderea acestui factor trebuie făcută pe baza măsurătorilor unei singure probe luată sub formă de suspensie, de peliculă sau de pastilă. O metodă potrivită pentru acest lucru este așa-numita metodă a liniei de bază. Pentru detalii asupra

acestei metode, ne vom referi la banda de absorbție din figura 2.3. Linia de bază se duce în mod arbitrar, așa cum este dusă și în figura 2.3. Punctul C corespunde frecvenței maximului de absorbție. Prin acest punct ar trebui să treacă linia de absorbție a unei anumite compo-

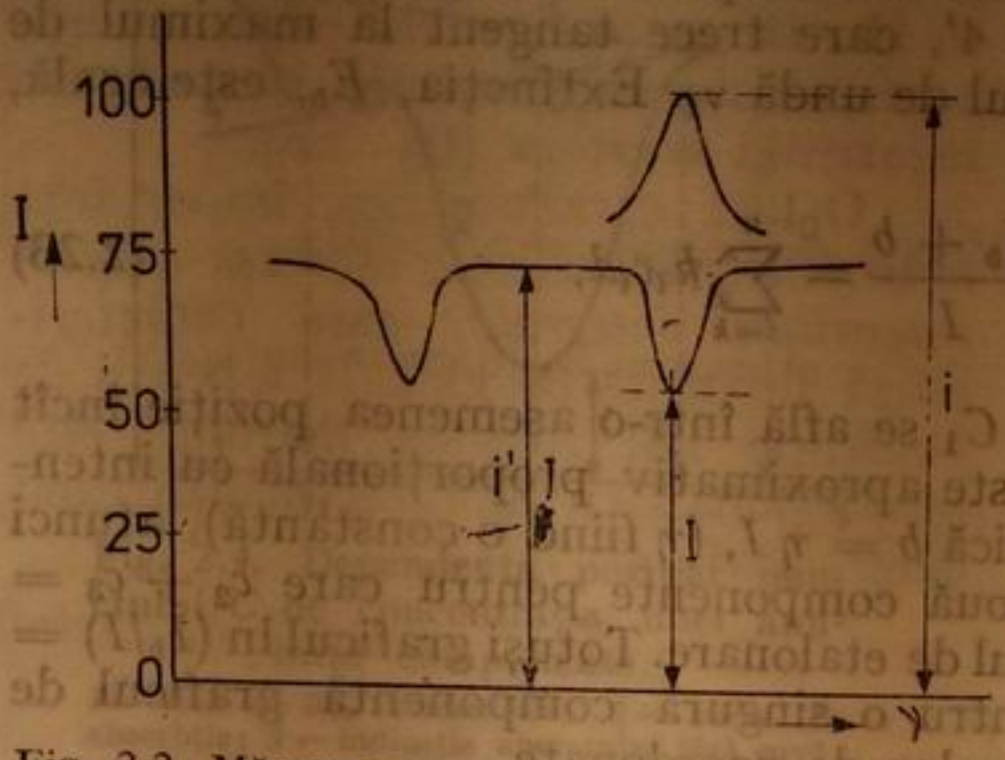


Fig. 2.2. Măsurarea spectrelor în cazul înregistrării lor prin metoda diferențială.

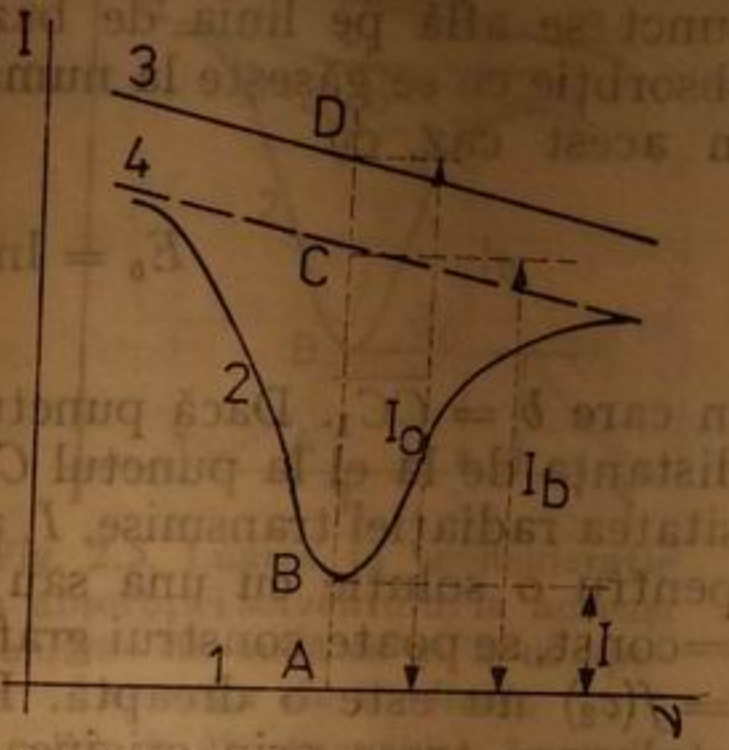


Fig. 2.3. Metoda liniei de bază: *1* — linia de 0% transmisie; *2* — curba de absorbție; *3* — indicația aparatului fără cuvă; *4* — linia de bază.

nente c_k, care prezintă pentru acel număr de undă o absorbție egală cu zero. Caracterul schimbării intensității curbei de absorbție ar putea fi determinat de absorbția celorlalte componente, $i = 1, \ldots, j$, componente care nu sînt analizate în cazul de față. Poate interveni și absorbția datorată plăcuțelor sau pot apărea pierderi determinate de difuzia luminii. Așa că depărtarea punctului C de linia zero corespunde intensității I_b, care satisface relația

$$\ln \frac{I_0}{I_b} = \sum_{i=1}^{i=j} k_i c_i d + F(\nu, c_i, d). \tag{2.20}$$

Scăzînd expresia (2.20) din relația (2.6) și considerînd $i = 1, 2, \ldots, k$, se obține

$$E_b = \ln \frac{I_b}{I} k_k c_k d. \tag{2.21}$$

Dacă radiația ce corespunde numărului de undă considerat este absorbită de n componente, atunci expresia (2.21) devine

$$E_b = \ln \frac{I_b}{I} = \sum_{i=k}^{n} k_i c_i d. \tag{2.22}$$

Aceste relații sînt, evident, valabile numai în cazul în care sînt îndeplinite condițiile referitoare la existența punctului C. Dacă poziția punctului C depinde de concentrația unei anumite componente ce este conținută în probă, atunci relația (2.22) nu mai este îndeplinită. Să discutăm acest caz utilizînd și figura 2.4, în care este reprezentat punctul C_1. Acest punct se află pe linia de bază 4′, care trece tangent la maximul de absorbție ce se găsește la numărul de undă ν_2. Extincția, E_b, este egală, în acest caz, cu

$$E_b = \ln \frac{I_b + b}{I} = \sum_{i=k}^{n} k_i c_i d, \qquad (2.23)$$

în care $b = \overline{CC_1}$. Dacă punctul C_1 se află într-o asemenea poziție încît distanța de la el la punctul C este aproximativ proporțională cu intensitatea radiației transmise, I, adică $b = \eta I$, (η fiind o constantă), atunci pentru o soluție cu una sau două componente pentru care $c_2 + c_3 =$ =const, se poate construi graficul de etalonare. Totuși graficul $\ln (I_b/I) =$ $= f(c_2)$ nu este o dreaptă. Pentru o singură componentă graficul de etalonare trece prin originea axelor de coordonate.

Cînd există mai multe componente, se poate construi graficul de etalonare numai în cazul în care componentele din soluție (cu excepția celei analizate) au aceeași absorbție la numerele de undă ν_1 și ν_2. De fapt acest lucru se poate întîmpla numai dacă benzile de absorbție cu maximele la numerele de undă ν_1 și ν_2 aparțin aceleiași componente.

La efectuarea analizelor cantitative se întîlnesc și cazuri în care punctul considerat, C, se găsește la o valoare a transmisiei mai mică decît cea care corespunde liniei de bază, firește, pentru același număr de undă, ν_1 (fig. 2.5). Această situație poate apărea dacă se lucrează cu soluții de concentrație mare și dacă solventul absoarbe și el la lungimea de undă considerată. Deoarece $b = KI_b$, atunci

$$E_b = ln \frac{I_b(1 - K)}{I} = \sum_{i=k}^{i=n} k_i c_i d. \qquad (2.24)$$

Rezultă că este suficientă aflarea o singură dată a valorii lui K și măsurînd valoarea I_b, se găsește mărimea $I_b(1 - K)$.

Dacă sînt îndeplinite condițiile impuse la obținerea relației (2.22), atunci linia de bază trece, de obicei, prin punctele de sub curba de absorbție, unde absorbția specifică benzii studiate scade pînă la zero.

Din cele prezentate rezultă că această metodă poate fi folosită și pentru soluții.

Avantajul acestei metode constă în faptul că se poate face analiza unor componente chiar în cazul în care unele benzi se suprapun, dar nu prea mult, cu benzile altor componente al căror conținut nu intere-

seazã. Metoda prezentată scurtează timpul de efectuare a analizei, mai ales cînd sînt utilizate spectrofotometre cu un singur fascicul.

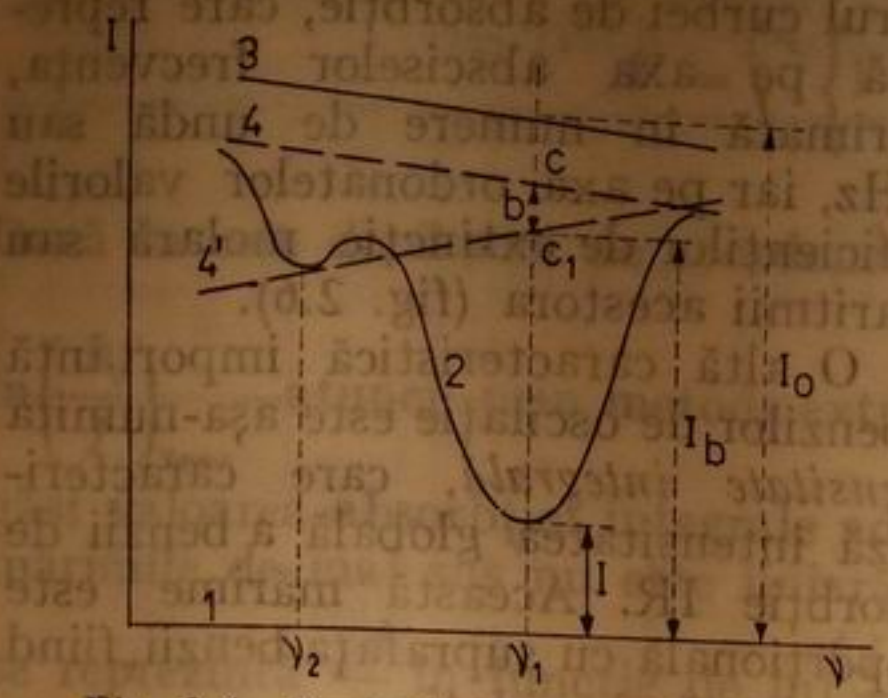


Fig. 2.4. Dependența poziției punctului C de concentrația unei anumite componente:

1 — linia de 0% transmisie; *2* — curba de absorbție; *3* — indicația aparatului fără cuvă; *4*, *4'* — linii de bază.

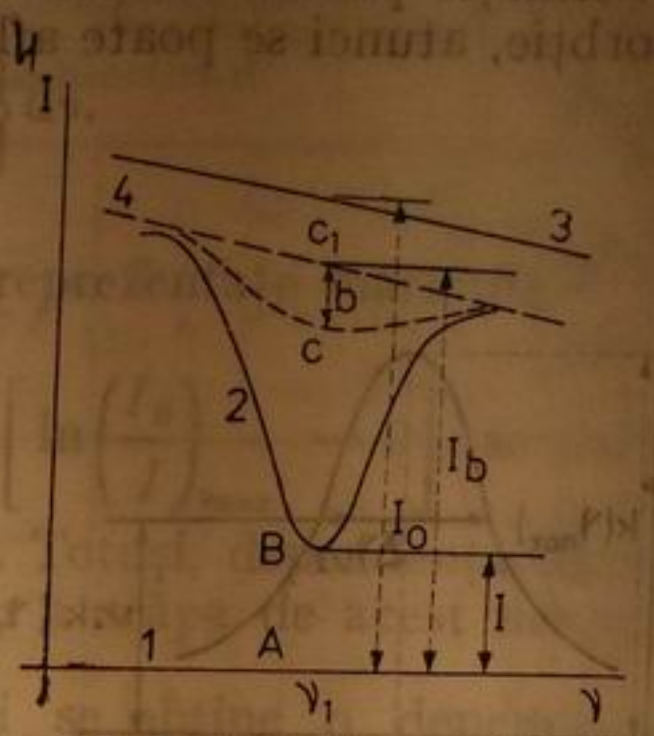


Fig. 2.5. Luarea în considerație a absorbției solventului la aceeași lungime de undă ca și a componentelor de analizat:

1 — linia de 0% transmisie; *2* — curba de absorbție; *3* — indicația aparatului fără cuvă; *4* — linia de bază.

Metoda linie de bază este tratată mai pe larg în lucrarea [24] în care sînt date exemple de aplicare a acestei metode și în spectroscopia în ultraviolet (UV), la determinarea unor substanțe dintr-un amestec de n componente.

2.4. Determinarea coeficienților absoluți de extincție, a intensității integrale și a semilărgimii benzilor de vibrație

Spectrofotometrele moderne permit determinarea cu multă precizie a parametrilor spectrali care caracterizează benzile de absorbție. Cunoașterea, de pildă, a *coeficienților de extincție* ai diferitelor benzi ce aparțin unor grupări atomice facilitează rezolvarea unor probleme de structură moleculară sau ajută la stabilirea raportului dintre intensitatea absorbită și capacitatea de reacție a grupărilor respective [25].

Coeficientul de extincție molară, $k(\nu)$, pentru numărul de undă ν, este dat de relația

$$k(\nu) = \frac{1}{cd} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}. \qquad (2.25)$$

El poate fi determinat folosind una dintre metodele de analiză spectrală cantitativă descrise în paragraful precedent. Dacă se cunosc coeficienții de extincție pentru tot domeniul spectral în care se întinde banda de absorbție, atunci se poate afla conturul curbei de absorbție, care reprezintă pe axa absciselor frecvența, exprimată în numere de undă sau în Hz, iar pe axa ordonatelor valorile coeficienților de extincție molară sau logaritmii acestora (fig. 2.6).

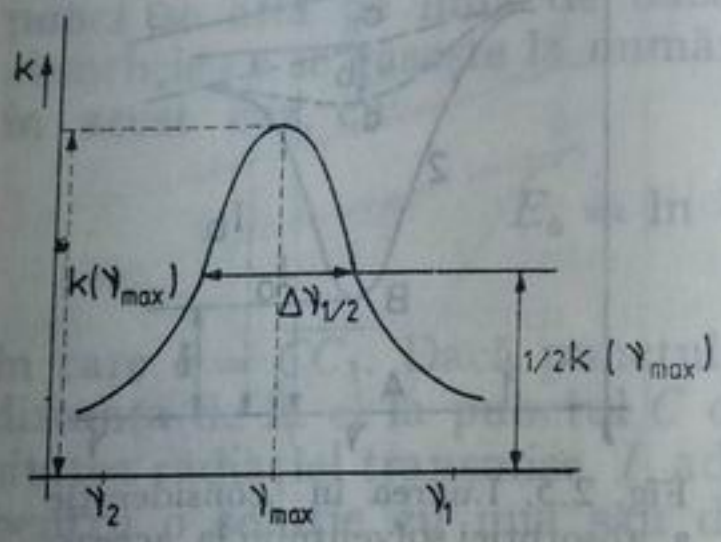


Fig. 2.6. Curba de absorbție:
k (ν_{max}) — coeficientul de extincție pentru absorbția maximă; $\Delta\nu_{1/2}$ — semilărgimea benzii.

O altă caracteristică importantă a benzilor de oscilație este așa-numita *intensitate integrală*, care caracterizează intensitatea globală a benzii de absorbție IR. Această mărime este proporțională cu suprafața benzii, fiind determinată de relația

$$A = 2{,}303\int_{-\infty}^{+\infty} k\,(\nu)\,\mathrm{d}\,\nu = \frac{2{,}303}{cd}\int_{-\infty}^{+\infty} \ln\frac{I_0(\nu)}{I\,(\nu)}\,\mathrm{d}\nu, \qquad (2.26)$$

în care I_0 este intensitatea radiației incidente pe probă, I — intensitatea radiației transmise, d — grosimea cuvei, c — concentrația substanței de studiat. Limitele de integrare se stabilesc în funcție de forma curbei spectrale. Valorile determinărilor experimentale depind, în primul rînd, de monocromaticitatea radiației la ieșirea din aparatul spectral. Metodele de determinare a intensității integrale existente țin cont de acest fapt, introducînd corecțiile ce se impun.

În cazul benzilor de oscilație care au o formă simetrică se pot aplica metode de calcul a intensităților integrale bazate pe o singură determinare a intensității pentru o anumită concentrație și grosime a stratului absorbant [26]. Experiența arată [27] că nu se poate descrie conturul tuturor benzilor folosind numai o singură lege. Majoritatea benzilor din spectrele soluțiilor și probelor solide sînt asimetrice. În aceste cazuri, pentru determinarea intensității integrale se poate folosi cu succes metoda de extrapolare, a lui Boorgen [26], aplicabilă pentru benzi de orice formă. Această metodă are și un alt avantaj important. Cu ajutorul ei se poate calcula suprafața benzii de absorbție direct de pe spectrograma obținută la spectrofotometrul cu două fascicule, care are o scală liniară în numere de undă, nemaifiind nevoie să se reprezinte

conturul benzii în funcție de densitatea optică. Suprafața curbei de absorbție poate fi exprimată cu ajutorul relației

$$A' = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left\{ 1 - \left(\frac{I}{I_0} \right)_\nu \right\} d\nu. \qquad (2.27)$$

Dacă în cele două axe de coordonate sînt reprezentate mărimile $\frac{A'}{cd}$ și $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$, atunci, prin metoda extrapolării $\left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max} \to 0 \right]$, se poate găsi valoarea absorbției integrale adevărate. Totuși, dependența dintre mărimile de mai sus nu este liniară. Pentru a scăpa de acest neajuns se reprezintă $\frac{cd}{A'}$ în funcție de $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$ și se obține o dependență liniară în limitele relativ largi.

Două exemple de calcul a intensităților integrale sînt următoarele. În tabelul 2.2 sînt date valorile intensităților integrale ale benzii de

Tabelul 2.2

Calculul intensităților integrale ale benzilor de absorbție ν (C = O); substanța de studiu: 2-hidroxibenzofenonă în tetraclorură de carbon (d = 0,01 cm)

	Concentrația $c \cdot 10^2 \frac{M}{L}$	$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{I_0 - I}{I_0} d\nu$ $\nu_1 = \nu_0 = 1628\ cm^{-1}$ $\nu_2 = 1680\ cm^{-1}$	$\frac{\nu - \nu_0}{b}$	$\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\nu max}$	$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$	$W\%$ după [26]	A' cm^{-1}	φ după [26]	$A = \varphi \frac{A'}{Cd} \cdot 10^{-4}$ $\frac{L}{M} \cdot cm^{-2}$
1	10,0	12,5	13,3	1,04	1,36	1,0	13,5	1,344	1,8
2	8,0	10,4	13,5	0,87	1,14	0,5	11,0	1,282	1,8
3	6,0	8,5	13,7	0,74	0,97	0,5	9,0	1,248	1,9
4	3,0	5,3	14,1	0,43	0,56	0,3	5,8	1,149	2,1
5	2,0	4,0	14,0	0,32	0,43	0,3	4,3	1,100	2,3

$A_{mediu} = 2{,}00 \cdot 10^4\ M^{-1} \cdot L \cdot cm^{-2}$

$A_{extrapolat} = 2{,}08 \cdot 10^4\ M^{-1} \cdot L \cdot cm^{-2}$

absorbție ce aparține vibrațiilor de valență ale grupării C = O din molecula de 2-hidroxibenzofenonă. Spectrele au fost obținute pentru soluții de CCl_4. În tabelul 2.3 sînt date valorile aceleiași mărimi pentru banda de absorbție ce aparține vibrațiilor de valență ale grupării N — H, grupare care intră în structura moleculei de N-etilanilină.

Tabelul 2.3

Calculul intensităților integrale ale benzilor de absorbție ν(N — H); substanța de studiu: N-etilanilină în dicloretan ($d = 0,1011$ cm)

	Concentrația $c \cdot 10^2 \frac{M}{L}$	$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{I_0 - I}{I_0} d\nu$ $\nu_1 = 3272$ cm^{-1} $\nu_2 = 3560$ cm^{-1}	$\frac{\nu - \nu_0}{b}$	$\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\nu max}$	$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$	W% după [26]	A' cm^{-1}	φ după [26]	$A = \varphi \frac{A'}{Cd} \cdot 10^{-4}$ $\frac{L}{M} \cdot$ cm^{-2}
1	16,0	64,2	6,4	1,39	1,40	11	75,2	1,344	0,62
2	12,8	52,5	6,4	1,11	1,12	8	60,5	1,276	0,60
3	9,6	42,6	6,5	0,89	0,90	5	47,6	1,223	0,60
4	6,4	31,2	6,5	0,58	0,59	4	35,2	1,149	0,63
5	3,2	20,1	6,5	0,34	0,35	3	23,1	1,087	0,75

$A_{mediu} = 0,64 \cdot 10^4$ M$^{-1} \cdot L \cdot$ cm^{-2}

$A_{extrapolat} = 0,65 \cdot 10^4$ M$^{-1} \cdot L \cdot$ cm^{-2}

Din cele două tabele se observă că valorile medii ale intensităților integrale, obținute prin calcul, sînt în bună concordanță cu valorile intensităților integrale, determinate prin metoda grafică, în urma extrapolării.

Pentru a determina cît mai exact suprafața benzii de absorbție s-a luat un interval spectral egal cu 3—5 semilărgimi, de o parte și de alta a centrului benzii studiate.

Corecțiile care apar în tabele 2.2 și 2.3 au următoarele semnificații: φ ia în considerație termenii de ordin superior ai șirului $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$; W aduce o corecție asupra formei curbei de absorbție în intervalele spectrale în care absorbția devine mică (la extremitățile benzii).

Reprezentările grafice ale mărimilor $\frac{cd}{A'}$ în funcție de $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$ pentru cele două exemple amintite mai sus sînt date în figurile 2.7 și 2.8. Lărgimile spectrale ale fantelor pentru cazurile studiate mai sus au fost de 3,5 cm^{-1} în domeniul benzilor de absorbție ale grupărilor amino (circa 3 400 cm^{-1}) și de 7,5 cm^{-1} în domeniul de absorbție al grupărilor carbonil (aproximativ 1 630 cm^{-1}).

Eroarea de determinare a intensităților integrale ale benzilor de oscilație IR prezentate nu depășește 10%.

Semilărgimea benzilor. Semilărgimea unei benzi, $\Delta\nu_{1/2}$, depinde de lărgimea spectrală a fantei, s, și de densitatea optică, E [25]. Lărgimea spectrală a fantei poate fi definită ca o mărimea egală cu

$$s = s_g + s_0,$$

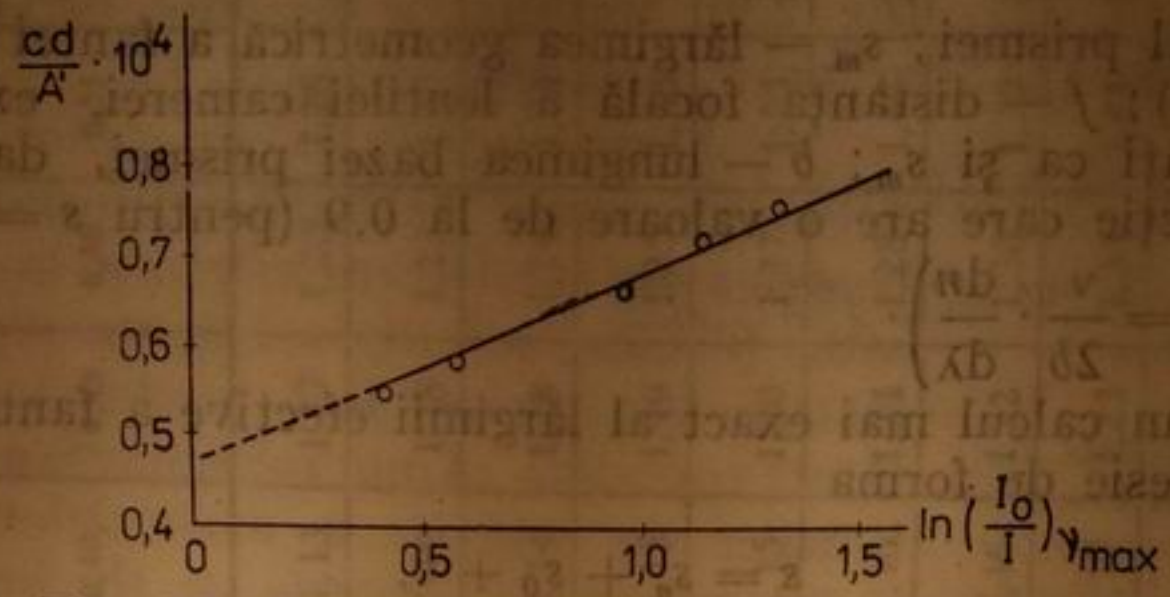


Fig. 2.7. Extrapolarea liniară pentru benzile de valență ν(C = O), în cazul moleculei de 2-hidroxi-benzofenonă solvită în tetraclorură de carbon.

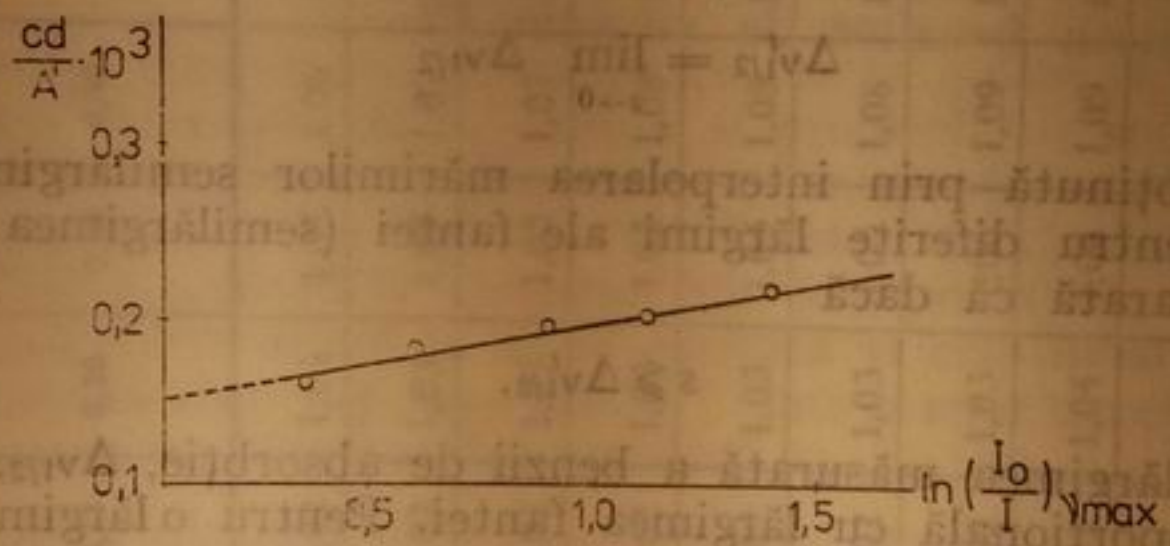


Fig. 2.8. Extrapolarea liniară pentru banda de valență ν(N — H) în cazul moleculei de N-etilanilină solvită în dicloretan.

în care s_g este un termen ce depinde de lărgimea finită a fantei (lărgimea geometrică), iar s_0 ia în considerație lărgimea datorată fenomenului de difracție. Williams [28] găsește pentru cei doi termeni expresiile

$$\left.\begin{aligned} s_g &= \frac{\nu^2\left(1 - n^2 \sin^2\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \cdot s_m}{4 \sin\frac{\alpha}{2}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda} f}, \\ s_0 &= F(s)\,\frac{\nu}{2b\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}}, \end{aligned}\right\} \quad (2.28$$

unde n este indicele de refracție al materialului din care este confecționată prisma, indice de refracție corespunzător numărului de undă ν; $\frac{dn}{d\lambda}$ — coeficientul de dispersie al prismei, dat în cm^{-1}; α — unghiul de difracție al prismei; s_m — lărgimea geometrică a fantei (de intrare sau de ieșire); f — distanța focală a lentilei camerei, exprimată în aceleași unități ca și s_m; b — lungimea bazei prismei, dată în cm; $F(s)$ — o funcție care are o valoare de la 0,9 (pentru $s = 0$) pînă la 0,5 $\left(\text{pentru } s = \frac{\nu}{2b} \cdot \frac{dn}{d\lambda}\right)$.

Pentru un calcul mai exact al lărgimii efective a fantei se poate folosi o expresie de forma

$$s = s_g + s_0 + \theta,$$

în care θ este un termen de corecție [29].

Valoarea adevărată (reală) a semilărgimii benzii este egală cu

$$\Delta\nu'_{1/2} = \lim_{s \to 0} \Delta\nu_{1/2}$$

și a fost obținută prin interpolarea mărimilor semilărgimilor, $\Delta\nu_{1/2}$, măsurate pentru diferite lărgimi ale fantei (semilărgimea aparentă). Experiența arată că dacă

$$s \geqslant \Delta\nu'_{1/2},$$

atunci semilărgimea măsurată a benzii de absorbție, $\Delta\nu_{1/2}$, este aproximativ proporțională cu lărgimea fantei. Pentru o lărgime spectrală a fantei

$$s \leqslant \frac{1}{5} \Delta\nu'_{1/2},$$

lărgimea spectrală măsurată se apropie de valoarea sa adevărată.

Ramsay [26] a calculat valorile raportului dintre semilărgimea adevărată a benzii, $\Delta\nu'_{1/2}$, și semilărgimile măsurate, $\Delta\nu_{1/2}$, pentru diferite valori ale lărgimii spectrale ale fantei, s, și ale mărimii $\Delta\nu_{1/2}$, valori ce corespund unor cantități $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu_{max}}$ diferite. În acest scop, Ramsay a presupus că forma benzilor de absorbție satisface relația lui Lorentz [20] dată de expresia

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{a}{(\nu - \nu_{max})^2 + b^2}, \qquad (2.29)$$

Tabelul 2.4

Raportul dintre semilărgimile benzilor, $\Delta\nu_{1/2}/\Delta\nu^{i}_{1/2}$ pentru diferite valori ale raportului $I_0(\nu_{max})/I(\nu_{max})$ și ale lărgimii spectrale a fantei, s

$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu max}$ \ $\frac{s}{\Delta\nu_{1/2}}$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35,	0,40,	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
2,0	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06	1,09	1,13	1,17	1,22	1,28	1,36	1,51
1,8	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,05	1,07	1,10	1,14	1,18	1,23	1,29	1,38	1,53
1,6	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,05	1,07	1,10	1,14	1,18	1,24	1,31	1,40	1,55
1,4	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1.05	1,08	1,11	1,15	1,19	1,25	1,33	1,43	1,58
1,2	10,0	1,00	1,01	1,02	1,03	1,05	1,08	1,11	1,15	1,20	1,27	1,35	1,45	1,60
1,0	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,05	1,08	1,12	1,16	1,21	1,28	1,37	1,48	1,63
0,8	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,06	1,09	1,12	1,16	1,22	1,30	1,39	1,51	1,66
0,6	1,00	1,00	1,01	1,02	1,04	1,06	1,09	1,13	1,17	1,23	1,31	1,41	1,54	1,70
0,4	1,00	1,00	1,01	1,02	1,04	1,06	1,09	1,13	1,18	1,24	1,32	1,43	1,57	1,75
0,2	1,00	1,00	1,01	1,02	1,04	1,07	1,10	1,14	1,19	1,25	1,34	1,46	1,60	1,80

în care a și b sînt niște constante, iar ν_{max} este numărul de undă ce corespunde maximului de absorbție. S-a presupus, de asemenea, că distribuția energiei radiației ce iese din monocromator, în funcție de numărul de undă, ν, este de forma unui triunghi isoscel (fig. 2.9). Rezultatele obținute de Ramsay sînt grupate în tabelul 2.4.

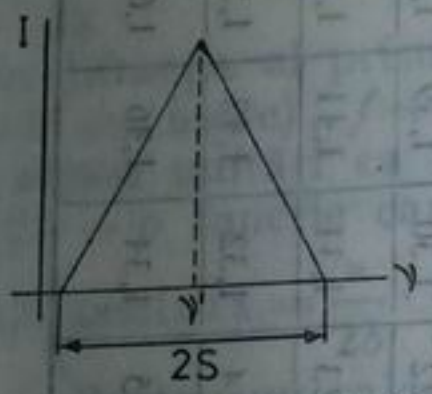


Fig. 2.9. Distribuția intensității radiației emergente din monocromator în funcție de numărul de undă, ν.

Problema influenței diverșilor factori care determină forma și lărgimea benzilor de vibrație pentru substanțele care se găsesc în stare condensată (lichide, soluții, substanțe sub formă de matrice etc.) nu este încă rezolvată. Mulți cercetători consideră că un rol important în lărgirea benzilor de vibrație a moleculelor poliatomice îl are mișcarea de rotație de tip brownian (așa-numitul mecanism de relaxare de rotație). Anumite explicații plauzibile s-au obținut în privința influenței temperaturii asupra lărgimii benzilor de vibrație IR.

3

Modele ale naturii interacțiunilor moleculare și influența lor asupra spectrelor moleculare

3.1. Clasificarea interacțiunilor intermoleculare

În sistemele condensate se manifestă foarte multe tipuri (forme) de interacțiuni intermoleculare. Natura și proprietățile interacțiunilor depind de un șir de factori ai sistemelor ce interacționează: structura electronică, geometria și dimensiunile moleculelor, numărul de molecule, distanțele relative, orientările reciproce etc. Mai pot apărea și interacțiuni între moleculele aflate în stare excitată și cele în stare neutră, datorită ciocnirilor care pot avea loc [31]. Într-o serie de cazuri aceste interacțiuni au și un caracter de rezonanță.

În funcție de distanța la care acționează, interacțiunile intermoleculare se împart, de obicei, în trei clase:

1) interacțiuni de tip Pauli (de respingere), care se manifestă la distanțe, r, mici dintre molecule și care descresc foarte rapid odată cu creșterea lui r (aproximativ ca r^{-13});

2) interacțiuni de tip Van der Waals (de atracție), care se manifestă la distanțe mult mai mari și care descresc aproximativ ca r^{-7};

3) interacțiuni specifice (de tipul legăturii de hidrogen, de tipul transferului de sarcină); la acest tip de interacțiuni forțele de atracție se micșorează mult mai repede cu creșterea distanței, în comparație cu forțele de tip Van der Waals, dar mult mai încet față de forțele de tip Pauli.

Există și alte procedee de clasificare a interacțiunilor intermoleculare. Terenin [32] împarte interacțiunile intermoleculare din soluții în interacțiuni fizice și interacțiuni chimice, Ciulanovski [33] și Thomson [34] le împart în interacțiuni de volum (spațiale) și interacțiuni locale,

iar Neporent și Bahșiev [35] le clasifică în interacțiuni universale și interacțiuni specifice.

Interacțiunile universale (sau cele de volum) sînt determinate mai ales de forțele de atracție de tip Van der Waals, ce se manifestă între moleculele solventului care înconjoară molecula solvită și molecula solvită însăși. Interacțiunile de acest tip pot fi descrise cu ajutorul unor caracteristici fizice ale solventului.

Interacțiunile specifice (sau cele locale) se manifestă, de obicei, numai pe anumite direcții, bine stabilite. De data aceasta molecula solvită interacționează cu una sau mai multe molecule vecine (de exemplu, legătura de hidrogen). Interacțiunile de acest tip pot fi descrise numai de proprietățile individuale ale microsistemelor ce se află în interacțiune, cum ar fi: structura moleculei, mărimea sarcinilor electrice locale ale atomilor, valoarea momentelor dipolare ale diferitelor grupări atomice din moleculă etc. Interacțiunile specifice sînt însoțite de o modificare spațială (reașezare) a învelișurilor electronice ale moleculelor. Mărimea energiei în cazul interacțiunilor locale (legătura de hidrogen, transferul de sarcină) este de ordinul a cîtorva kcal/mol [36, 37] ceea ce înseamnă că este mult mai mică decît energia legăturii chimice, care este de ordinul zecilor de kcal/mol [38]. În ceea ce privește energia interacțiunilor universale, aceasta este mai mică decît energia interacțiunilor specifice.

Împărțirea interacțiunilor intermoleculare în anumite tipuri, după un criteriu sau altul, este oarecum arbitrară. Totuși o asemenea clasificare este utilă, deoarece cu ajutorul ei se pot pune în evidență anumite caracteristici generale ale interacțiunilor moleculare și se simplifică mult cercetarea diferitelor tipuri de legături, care se formează în soluții.

Interacțiunile dintre două molecule pot fi descrise cu ajutorul unei forțe de interacțiune, $F(r)$, sau prin intermediul unui potențial de interacțiune, $\varphi(r)$. Aceste mărimi sînt corelate prin expresiile

$$\left.\begin{aligned} F(r) &= -\frac{\mathrm{d}\varphi(r)}{\mathrm{d}r}, \\ \varphi(r) &= \int_r^\infty F(r)\,\mathrm{d}r, \end{aligned}\right\} \qquad (3.1)$$

care sînt valabile dacă ambele funcții nu depind de orientarea reciprocă a particulelor ce interacționează (condiția de a avea cîmp conservativ).

Pentru molecule nepolare se folosește o serie de forme de potențial empirice. În bună concordanță cu datele experimentale se află forma de potențial propusă de Leonard-Jones [39]

$$\varphi(r) = 4\,\mathcal{E}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \tag{3.2}$$

în care $\mathcal{E}$ depinde numai de proprietățile moleculelor care interacționează și are dimensiunile unei energii, iar σ are dimensiunile unei lungimi. Pentru $r \gg \sigma$, predomină forțele de atracție, proporționale cu aproximativ r^{-7}. Pentru $r \ll \sigma$, predomină forțele de respingere, care sînt proporționale cu r^{-13}. Pentru moleculele nepolare se mai folosesc și formele de potențial Kihara [39], Bauckingham (39) și altele.

În cazul moleculelor polare se folosește forma de potențial propusă de Stokemayer [40], care ia în considerare interacțiunile a doi dipoli punctiformi (adică se consideră distanța dintre centrele sarcinilor pozitive și negative mult mai mică decît raza sferei din modelul Lorentz (v. fig. 3.1, p. 81). Cînd se are de a face cu asemenea particule se analizează diferite componente ale formei de potențial, care descriu interacțiunile Van der Waals, ca: interacțiuni de orientare, interacțiuni de inducție, interacțiuni de dispersie [40].

Energia medie de interacțiune a doi dipoli orientați arbitrar, cu momentele μ_1 și μ_2, la temperaturi suficient de ridicate, este dată de forma de potențial propusă de Keesom (valabilă pentru unitatea de volum)

$$\varphi_{0r}(r) = -\frac{\mu_1\mu_2}{kTr^6}. \tag{3.3}$$

Pentru molecule polare, în afară de interacțiunile de orientare, mai trebuie avute în vedere și interacțiunile de inducție. Forma de potențial pentru acest tip de interacțiune este dată de relația

$$\varphi_{ind}(r) = -\frac{\alpha_2(\mu_1)^2 + \alpha_1(\mu_2)^2}{r^6}. \tag{3.4}$$

Interacțiunile de dispersie, adică acele interacțiuni dintre molecule în care se manifestă forțe de tip London, sînt prezente atît în cazul moleculelor polare, cît și în cazul moleculelor nepolare. Forma de potențial care descrie interacțiunile de dispersie este dată aproximativ de funcția

$$\varphi_{dispersie}(r) = -\frac{3}{2}\frac{\mathcal{I}_1\mathcal{I}_2}{\mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2}\cdot\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}. \tag{3.5}$$

Cantitățile $\mathcal{I}_1$ și $\mathcal{I}_2$ sînt aproximativ egale cu potențialele de ionizare ale moleculelor.

Contribuțiile diverselor tipuri de interacțiuni la modificarea unor parametri spectrali depind de proprietățile moleculelor. De pildă, dacă moleculele nu au momente dipolare, atunci predomină interacțiunile de dispersie, iar dacă moleculele au momente dipolare mari, atunci, pe lîngă interacțiunile de dispersie, o contribuție substanțială o au și interacțiunile de orientare [41].

Cînd se studiază interacțiunile universale sau de volum trebuie analizate forțele de interacțiune dintre molecula considerată și totalitatea moleculelor ce o înconjoară. Pentru aceasta trebuie trecut de la potențialele de interacțiune a două molecule, $\varphi(r)$, la un potențial de interacțiune $\varphi'(r)$, care să descrie interacțiunile moleculei cu toate moleculele din vecinătatea ei.

Rezolvarea acestei probleme este dificilă, deoarece se întîmpină dificultăți matematice deosebite. Ea poate fi totuși rezolvată pentru un număr limitat de modele de structură a soluțiilor. Analiza unor astfel de modele de structură a soluțiilor este dată în paragraful următor.

Pentru evaluări semicantitative ale energiei interacțiunilor — specifice (sau locale)—se poate folosi un potențial de forma [40]

$$\varphi(r) = be^{-\frac{ar}{a_0}}, \tag{3.6}$$

în care a_0 este raza primei orbite Bohr, iar a și b sînt constante moleculare. În cazul interacțiunilor specifice (formarea de complecși, legătura de hidrogen, transferul de sarcină ș.a.) nu se poate generaliza o anumită formă de potențial care să fie valabilă pentru toate tipurile de interacțiuni locale, deoarece acestea au proprietăți caracteristice care nu pot fi extinse la toate moleculele ce se află în interacțiune.

3.2. Modele de structură a lichidelor

În ultimii ani în spectroscopie se întrebuințează foarte mult modele ale structurii soluțiil luate din teoria dielectricilor lichizi. Cînd este necesară calcularea diverselor caracteristici spectrale ale unei molecule, trebuie cunoscută mărimea efectivă a cîmpului microscopic, $\vec{E}_{ef}$, care acționează asupra moleculei înglobată în solvent. Mărimea intensității cîmpului electric efectiv, $\vec{E}_{ef}$, este egală cu suma intensității cîmpului macroscopic mediu, $\vec{E}_m$, și intensitățile cîmpurilor electrice determinate de moleculele vecine. În teoria dielectricilor determinarea

relației dintre $\vec{E}_{ef}$ și $\vec{E}_m$ reprezintă, la rîndul ei, o problemă care merită o tratare specială.

Modelul Lorentz. Luarea în considerare a interacțiunilor electrostatice în modelul Lorentz [42] se face în modul următor. Se consideră că molecula solvită (fig. 3.1) se găsește într-o cavitate sferică de rază a, care este foarte mică în comparație cu dimensiunile dielectricului, dar mult mai mare în comparație cu distanța dintre molecule. În aceste condiții, microcîmpul $\vec{E}_{ef}$ se poate scrie

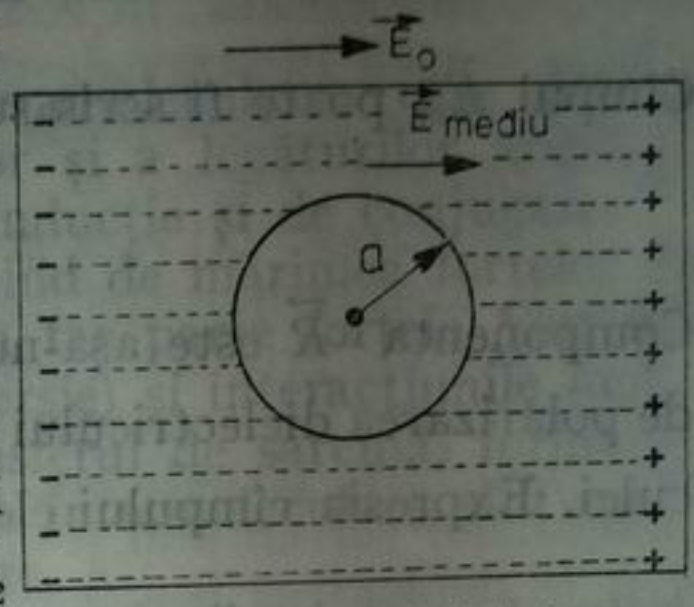


Fig. 3.1. Modelul lui Lorentz pentru structura lichidelor.

$$\vec{E}_{ef} = \vec{E}_m + \vec{E}_1 + \vec{E}_2,$$

unde $\vec{E}_m$ este intensitatea medie a cîmpului electric macroscopic din dielectric, $\vec{E}_1$ și $\vec{E}_2$ fiind cîmpuri determinate de polarizarea dielectricului în interiorul și în exteriorul sferei. În exteriorul sferei solventul este considerat ca un mediu continuu, care poate fi caracterizat cu ajutorul parametrilor macroscopici, permitivitatea dielectrică, ε, și indicele de refracție, n. Pentru a calcula cîmpurile $\vec{E}_1$ și $\vec{E}_2$ Lorentz a considerat o rețea cristalină cubică, alcătuită din molecule identice, care se polarizează în cîmpul electric al dipolilor electrici induși. În acest caz $\vec{E}_2 = 0$, iar $\vec{E}_1 = \frac{4\pi}{3}\vec{P}$, $\vec{P}$ fiind vectorul de polarizare a dielectricului. Un rezultat analog se obține și pentru un mediu izotrop. Așadar, cîmpul efectiv are expresia

$$\vec{E}_{ef} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E}_m. \tag{3.7}$$

În modelul Lorentz nu sînt luate în considerare proprietățile individuale ale moleculelor (momentele dipolare, de exemplu). De aceea, modelul poate fi aplicat numai pentru calcularea caracteristicilor spectroscopice ale unor molecule nepolare, solvite în solvenți de asemenea nepolari.

Modelul Onsager. O răspîndire mult mai mare a căpătat modelul Onsager [43]. Spre deosebire de modelul Lorentz, acest model ia în considerare proprietățile microscopice ale moleculei care se găsește în centrul

sferei de rază a (fig. 3.1): momentul dipolar al moleculei, $\vec{\mu}$, și polarizabilitatea, α. Sub acțiunea cîmpului electric, $\vec{E}_{ef}$, momentul dipolar al moleculei se modifică după legea

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E}_{ef}. \tag{3.8}$$

Cîmpul $\vec{E}_{ef}$ poate fi scris sub forma unei sume de termeni

$$\vec{E}_{ef} = \vec{R} + \vec{G}. \tag{3.9}$$

Componenta $\vec{R}$ este așa-numitul cîmp de reacție, care este determinat de polarizarea dielectricului sub influența momentului dipolar, $\vec{\mu}$, al moleculei. Expresia cîmpului electric de reacție, $\vec{R}$, este dată de relația

$$\vec{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}}{a^3}, \tag{3.10}$$

în care a este raza sferei din modelul Onsager (sau parametru empiric, numit și rază de interacțiune). Remarcăm că pentru moleculele polare valoarea cîmpului de reacție este diferită de zero chiar în absența cîmpului electric al undei electromagnetice (luminoase) ($\vec{\mu} = \vec{\mu}_0$). Pentru molecule nepolare, cîmpul electric de reacție, $\vec{R}$, este determinat de mărimea momentului dipolar indus, $\alpha \cdot \vec{E}_{ef}$. Componenta $\vec{G}$ din expresia (3.9) este analoagă cîmpului electric din modelul Lorentz și poate fi descrisă sub forma

$$\vec{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E}_m. \tag{3.11}$$

Diverse caracteristici spectrale ale diferitelor molecule, calculate cu ajutorul teoriilor care tratează influența mediului asupra spectrelor electronice și care au la bază modelul Onsager, concordă foarte bine cu datele obținute din experiență. Din acest motiv, modelul descris se utilizează foarte mult în studiul influenței interacțiunilor intermoleculare asupra spectrelor electronice și de vibrație ale moleculelor.

Kirkwood [45] și Frolich [44] au adus unele îmbunătățiri modelului propus de Onsager. Totuși, teoriile rezultate conțin un număr prea mare de parametri empirici și, din această cauză, nu au căpătat în spectroscopie o aplicabilitate prea largă.

3.3. Studiul influenței interacțiunilor intermoleculare asupra spectrelor moleculare IR

Factorii care fac să se modifice frecvența și intensitatea vibrațiilor diferitelor grupări atomice dintr-o moleculă pot fi împărțiți în două grupe.

În primul rînd sînt intracțiunile interamoleculare, care depind de structura moleculei, de natura atomilor și a legăturilor atomice, de interacțiunea vibrațiilor, de efectul de inducție și de conjugare.

În al doilea rînd sînt factorii care depind de mărimea forțelor de interacțiune intermoleculară. Dintre acestea fac parte forțele Van der Waals (de orientare, de inducție și de dispersie) și interacțiunile moleculare specifice (legătura de hidrogen, transferul de sarcină, formarea de complecși moleculari etc.). Interacțiunile intermoleculare sînt mult mai slabe decît interacțiunile intramoleculare.

În continuare va fi expusă influența interacțiunilor intermoleculare numai asupra poziției și intensității benzilor de vibrație IR.

Primele încercări de a da o explicare cantitativă deplasării benzilor de absorbție IR la trecerea substanței din stare de vapori în stare condensată (în soluție) au fost făcute de Kirkwood [45]. Mărimea deplasării maximului benzii analizate, $\Delta\nu$, a fost corelată cu parametrii macroscopici ai solventului. Pornind de la modelul Onsager, Kirkwood a obținut o expresie analitică pentru variațiile frecvenței de vibrație ce se datoresc interacțiunii electrostatice dintre dipol și mediul înconjurător. În acest scop, Kirkwood a făcut aproximația că momentul de dipol al moleculei cercetate este punctiform și se găsește în centrul unei sfere de rază a. Față de cele considerate de Kirkwood, Bauer și Magat au ținut cont și de influența anarmonicității vibrațiilor.

Volkenștein [42] a demonstrat teoretic că numai forțele Van der Waals de orientare pot provoca o scădere a frecvenței de vibrație. Contribuția acestor forțe la modificarea frecvenței de vibrație este de ordinul a cîtorva procente. În aceeași lucrare se arată că forțele de inducție și de dispersie au o contribuție mai mică la modificarea frecvențelor de vibrație din spectrele IR. Scăderea frecvențelor de vibrație este explicată în felul următor. Vibrațiile nucleelor din moleculele ce interacționează nu pot fi considerate independente. Ele sînt influențate de forțele Van der Waals, ceea ce duce la scăderea frecvențelor și la lărgirea benzilor de vibrație.

Considerînd mediul ce înconjoară molecula ca un mediu continuu, de permitivitate dielectrică ε, Kirkwood obține următoarea formulă

$$\frac{\nu\Delta}{\nu_{vapori}} = \frac{\nu_{soluție} - \nu_{vapori}}{\nu_{vapori}} = -C\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \qquad (3.12)$$

C fiind o constantă care depinde de proprietățile moleculei. Întrucît principial constanta C nu poate fi decît o mărime pozitivă, deplasarea benzii ar trebui să se facă, conform relației (3.12), numai spre domeniul de unde lungi ale spectrului (așa-numita „deplasare spre roșu"). Datele experimentele arată însă că benzile de absorbție ale sistemelor aflate în stare condensată, în comparație cu poziția acelorași benzi cînd sistemele se află în stare de vapori, se pot deplasa fie spre frecvențe mai mici (deplasarea spre roșu) [46], fie spre frecvențe mai mari (deplasarea spre albastru) [47].

În lucrarea [48] este studiată influența solvenților polari și a celor nepolari asupra poziției benzilor de absorbție ce aparțin vibrațiilor de valență ale grupării atomice HN din molecula de pirol. Datele experimentale arată că relația (3.12) este valabilă numai în cazul solvenților nepolari. Experiența mai arată că proprietățile individuale ale moleculelor solventului și ale substanței de cercetat joacă un rol important în deplasarea benzilor în spectrele electronice și de vibrație. Întrucît în expresia (3.12) acești factori nu sînt luați în considerație, concordanța dintre valorile prezise de teoria Kirkwood-Bauer-Magat (KBM) și cele experimentale nu este bună. Drept exemplu, în figura 3.2 este dat modul în care se verifică relația KBM în cazul moleculelor de acetofenonă, dicloretilenă și pirol. Graficele au fost luate din lucrarea [49].

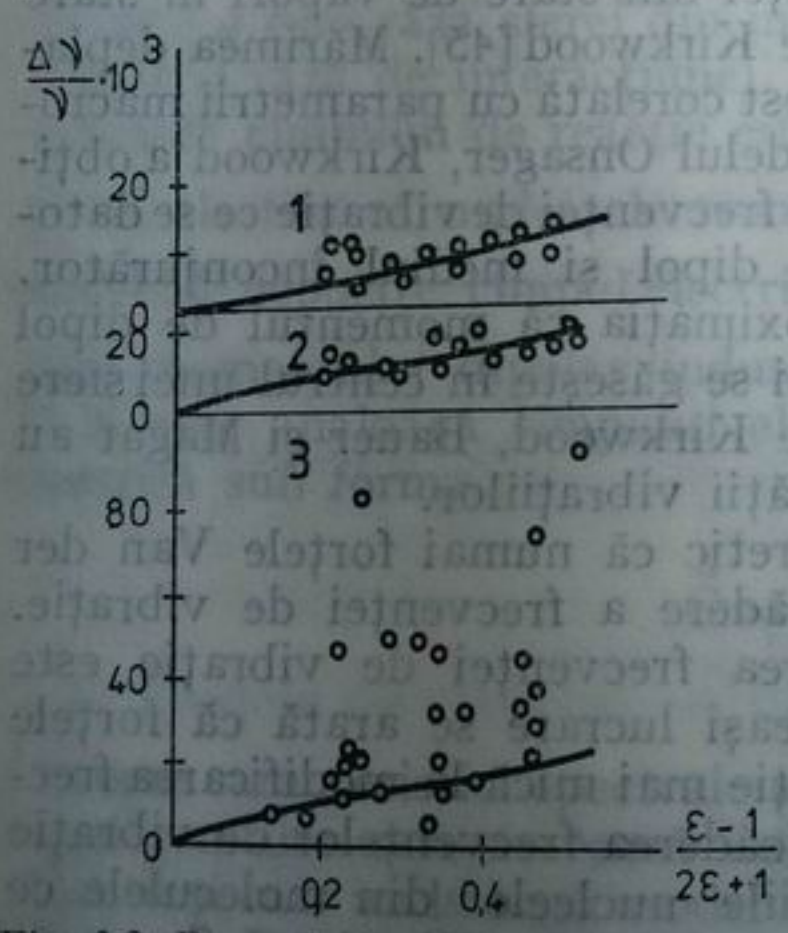


Fig. 3.2. Dependența deplasărilor relative ale frecvențelor, $\Delta\nu/\nu$, de mărimea $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$ pentru grupările:
1 — C — Cl (cis—dicloretilenă); *2* — C = O (acetofenonă); *3* — NH (pirol).

Utilizînd o expresie mult mai exactă pentru cîmpul reactiv din modelul Onsager, Galatry [50] obține o expresie relativ complicată pentru deplasarea de frecvență, expresie care conține un mare număr de parametri, care caracterizează mediul și molecula de cercetat. Cu toate acestea, nici cu ajutorul relației obținute de Galatry nu se poate explica plauzibil „deplasarea spre albastru", adică spre frecvențele mari ale benzilor de oscilație.

Hirota [51] aproximează molecula biatomică cu un oscilator armonic și consideră energia de interacțiune a moleculei solvite cu mediul ce o înconjoară ca o mică perturbație față de energia moleculei izolate (ce nu se află în interacțiune cu un alt sistem). Cu ajutorul teoriei pertur-

baţiilor, pentru deplasarea maximului unei benzi de vibraţie IR se găseşte următoarea expresie

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta} = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{C}{a^3} \cdot \frac{e'^2}{4\pi^2 m \nu^2}, \tag{3.13}$$

în care a, m şi e' sînt, respectiv, raza Onsager, masa efectivă şi sarcina moleculei, iar C este o constantă determinată de proprietăţile solventului şi egală cu

$$C = \frac{(n_0^2 + 2)\ (2\varepsilon + 1)}{3\ (2\varepsilon + n_0^2)}. \tag{3.14}$$

Principalul neajuns al expresiei (3.13) îl constituie faptul că nu poate explica deplasarea benzilor de vibraţie IR către lungimi de undă scurte.

Merită amintite şi lucrările lui Pullin [52, 53], deşi expresia pe care o obţine pentru deplasările de frecvenţă IR este rezultatul unor modificări arbitrare a unei serii de parametri ai moleculelor. Conform relaţiei obţinute de Pullin, deplasările de frecvenţă nu sînt în contradicţie cu datele experimentale care indică o deplasare a maximelor benzilor IR spre lungimi de undă scurte. El împarte influenţa solventului asupra spectrelor de vibraţie în trei părţi:

1) aşa-numitul „efect de distorsiune", care ar fi determinat de modificările statistice ale proprietăţilor moleculei sub influenţa cîmpului reactiv, atunci cînd molecula este solvită într-un mediu dielectric de permitivitate ε;

2) „efectul de intensitate", condiţionat de interacţiunile de dipol-dipol şi determinate de polarizarea mediului de către momentul de dipol al tranziţiei numai în prezenţa cîmpului undei electromagnetice;

3) „efectul armonicelor", determinat de necesitatea luării în considerare a anarmonicităţii vibraţiilor.

O rezovare mai generală şi sistematică a influenţei interacţiunilor intermolculare asupra spectrelor IR se găseşte în lucrările lui Buckingham [54, 55]. În aceste lucrări problema influenţei mediului asupra deplasărilor benzilor IR este rezolvată cu ajutorul mecanicii cuantice. Operatorul energie al moleculei biatomice în soluţie este scris sub forma

$$H = H_0 + H_a + U,$$

în care H_0 este operatorul oscilatorului armonic (hamiltomianul), H_a — operatorul care ia în consideraţie anarmonicitatea vibraţiilor, iar U — energia de interacţiune a moleculei cu solventul.

Considerînd suma $H_a + U$ ca pe o mică perturbație, Buckingham folosește teoria pertubațiilor și obține următoarea expresie pentru modificarea nivelelor energetice ale moleculei datorită procesului de solvire

$$\frac{\Delta\nu_{m,n}}{\nu_{m,n}} = \frac{B_e}{hc\nu_e^2}\left(u'' - 3\frac{A_e}{\nu_e}u'\right), \tag{3.15}$$

unde u' și u'' sînt potențialele de interacțiune a moleculei cu mediul ce o înconjură, B_e — constanta de rotație, ν_e — frecvența de vibrație a oscilatorului armonic, A_e — o constantă ce depinde de anarmonicitatea vibrațiilor, iar c este viteza luminii în vid.

Luîndu-l pe u drept energia potențială a dipolului în cîmpul reactiv Onsager, Buckingham obține următoarele expresii explicite pentru deplasarea spectrelor sub acțiunea forțelor intermoleculare universale:

a) în solvenți nepolari

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_0 + C_1\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + C_2\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)^2 + \ldots; \tag{3.16}$$

b) în solvenți polari

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_{00} + C_{10}\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + C_{20}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)^2 + C_{01}\frac{n_0^2+1}{2n_0^2+1} + C_{11}\frac{(\varepsilon-1)(n_0^2+1)}{(2\varepsilon+1)(2n_0^2+1)} + \ldots, \tag{3.17}$$

în care constantele C_k și C_{kj} sînt corelate cu parametrii moleculei de cercetat (momentul de dipol, polarizabilitatea etc.).

Cu ajutorul teoriei lui Buckingham se poate studia și influența interacțiunilor specifice asupra spectrelor IR. Pentru aceasta trebuie însă aleasă corespunzător forma potențialului de interacțiune a moleculei de cercetat cu solventul.

Se poate spune că o caracteristică esențială a acestei teorii, în comparație cu celelalte descrise mai sus, este aceea că a deplasat centrul de greutate al problemei spre găsirea formei corecte a potențialului de interacțiune a moleculei cercetate cu solventul. Deficiența ei importantă este aceea că teoria lui Buckingham este dată doar pentru molecule biatomice. Un alt neajuns al ei îl constituie faptul că nu apare îmtr-o formă clară dependența potențialului u de coordonatele de vibrație.

Trecînd la analiza interacțiunilor specifice (locale), trebuie menționat că interacțiunile locale nu pot fi descrise cu ajutorul unor formule generale, ci trebuie să se găsească cîte un model pentru fiecare sistem molecular aflat în interacțiune.

În acest scop, în lucrările [34] și [56], grupările atomice, care, după părerea autorilor, sînt cele mai active și duc deci la realizarea unor interacțiuni specifice, sînt, „separate" în moleculele substanței de cercetat și moleculele solventului. Drept măsură a activității acestor grupări atomice au fost utilizați așa-numiții factori de inducție și rezonanță, σ, ai lui Taft [57]. Deoarece în cazul de față deplasările se datoresc atît interacțiunilor moleculare universale cît și interacțiunilor moleculare specifice, afirmația lui Thompson conform căreia dependența liniară $\nu = f(\sigma)$ ar exprima numai prezența interacțiunilor locale trebuie privită cu o anumită circumspecție.

Apoi, Thompson încearcă să descrie deplasările reale ale benzilor IR cu ajutorul formulei lui Buckingham, care ia în considerare interacțiunile universale, adăugînd la aceasta un termen, σ, care este determinat de contribuția forțelor intermoleculare specifice. Expresia respectivă este de forma

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) + C_3\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right) + C_4\,\sigma. \qquad (3.18)$$

Este interesant de subliniat că unele rezultate privind contribuția relativă a interacțiunilor moleculare universale și specifice la deplasarea spectrelor IR, pentru o serie de molecule, rezultate obținute cu ajutorul relației (3.18), nu concordă cu rezultatele obținute prin metoda Bellamy (v. în continuare).

Cercetări privind influența solventului asupra caracteristicilor spectrale ale unor grupări cromofore de tipul C — H, O — H, N — H, S = O, C = O etc., au fost făcute de Bellamy și colaboratorii săi [58—60]. În scopul separării contribuției determinate de interacțiunile universale de contribuția determinată de interacțiunile specifice, Bellamy a folosit următorul procedeu de prelucrare a datelor experimentale. A reprezentat dependența deplasărilor relative, $\frac{\Delta\nu}{\nu}$, a benzii de absorbție IR a moleculei de cercetat, într-un mare număr de solvenți, în funcție de deplasările relative ale aceleiași benzi, dar care aparține unei anumite substanțe, luată ca etalon, în aceeași serie de solvenți.

Bellamy a considerat că dacă mărimea deplasării benzii de absorbție este determinată doar de caracteristicile macroscopice ale solventului, atunci graficul dependenței amintite mai sus ar trebui să reprezinte o dreaptă, care să treacă prin originea axelor de coordonate și să aibă o înclinare de 45° față de axe. În caz contrar, dependențele liniare, obținute pentru diferite substanțe, trebuie să aibă pante diferite. Deci dacă dreptele au înclinații diferite de 45°, aceasta ar indica, după părere-

rea autorilor, apariția interacțiunilor specifice. Dar, după cum rezultă din relația (3.12), relație care descrie interacțiunile universale, pentru substanțe diferite trebuie să se obțină pante diferite, deoarece parametrul C depinde de proprietățile moleculei de cercetat.

Metoda descrisă a fost folosită pentru analiza unui mare număr

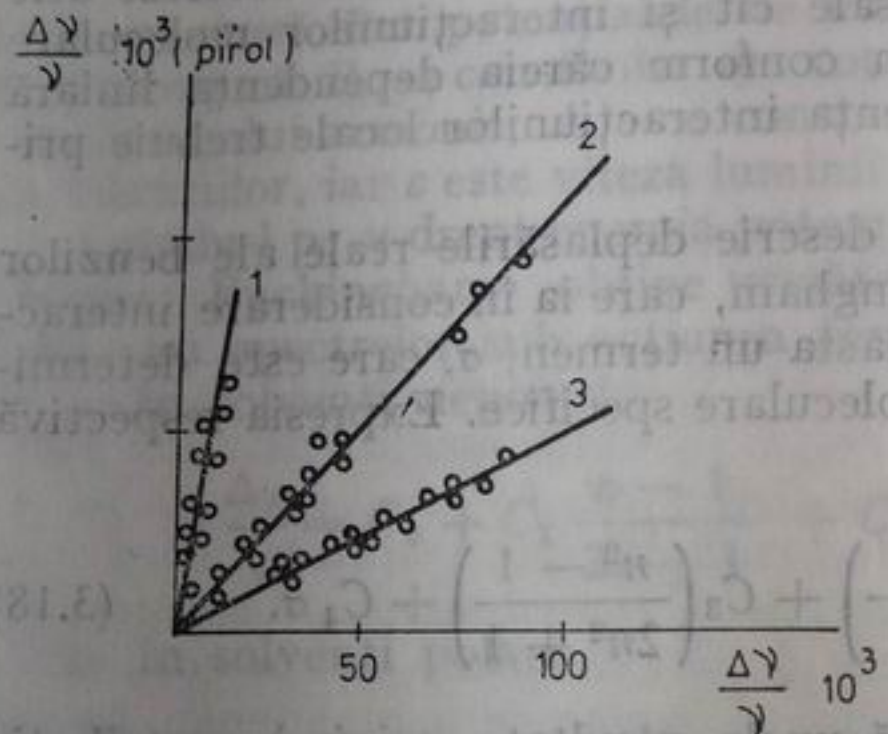


Fig. 3.3. Deplasarea relativă a frecvențelor vibrațiilor de valență ale grupării $X - H$, care face parte din structura moleculelor $B_{10}H_{14}$ (1), H_2O(2) și HBr (3); substanța etalon: pirolul.

de date experimentale, care se refereau la dependența frecvențelor caracteristice ale unei serii de molecule, în funcție de natura solvenților. În figura 3.3 sînt date cîteva grafice tipice de acest fel, așa cum sînt ele prezentate în lucrarea [34].

Pe baza acestora s-a ajuns la concluzia că în exemplele analizate rolul predominant în deplasarea spectrelor IR este jucat de interacțiunile moleculare cu caracter specific. Deși această metodă a căpătat o largă răspîndire, se pare că nu există încă suficiente argumente pentru susținerea ei. Dependența liniară arată, mai degrabă, că interacțiunile moleculare ce se manifestă în soluțiile substanței de cercetat și în cele ale substanței etalon (în aceiași solvenți) sînt de aceeași natură.

Studiul influenței solventului asupra poziției și intensității benzilor de vibrație IR presupune luarea în considerare atît a interacțiunilor moleculare universale, cît și a celor specifice. Problema este relativ complicată întrucît ambele categorii de interacțiuni moleculare se manifestă în același timp în sistemul considerat, solventul plus substanța solvită. Dăm în continuare unele rezultate obținute în legătură cu studiul influenței solventului asupra poziției benzilor de vibrație IR, benzi determinate de absorbția radiațiilor electromagnetice de către anumite grupări atomice din moleculă (cromofori). De exemplu, un cromofor „liber" în anumite condiții poate să interacționeze cu moleculele solventului și să ducă la formarea unor complecși moleculari prin inter-

mediul unor interacțiuni de tipul legăturilor de hidrogen. Dacă același tip de cromofor participă la realizarea unei legături de hidrogen intramoleculare, în spectrele sistemelor considerate va trebui să se manifeste cu pregnanță interacțiunile moleculare cu caracter universal.

Să ne fixăm atenția asupra grupării carbonilice ($C^+ = O^-$) și asupra grupării amino ($N^- — H^+$), grupări care în anumite structuri moleculare să fie considerate libere, iar în altele să participe la realizarea unor legături de hidrogen intramoleculare, soluțiile avînd cîte două componente. Compusul organic cu o grupare C = O liberă să fie benzofenona. În scopul micșorării numărului de factori care trebuie luați în considerare, drept al doilea compus să fie 2-hidroxibenzofenona, care are în plus față de benzofenonă o grupare hidroxilică în poziție orto față de gruparea carbonilică. În consecință, aceste două grupări vor participa la realizarea unei legături de hidrogen intramoleculare [61].

Caracteristicile spectrale specifice benzilor de vibrație ce aparțin grupărilor amino libere și a celor care participă la realizarea unor legături de hidrogen intramoleculare au fost determinate pentru compușii N-etilanilină și 3-monometilamino-N-metilftalimidă. Prezența legăturii interioare de hidrogen între grupările atomice N—H și C = O, în cazul substanței 3-monometilamino-N-metilftalimidă a fost arătată în lucrarea [62].

Vibrațiile de valență ale grupărilor carbonilice și amino prezintă benzi caracteristice în infraroșu, benzi care se deosebesc după poziția și forma lor în spectru. Ținînd cont de acest fapt, se poate lua drept criteriu de apreciere a manifestărilor diferitelor tipuri de interacțiuni moleculare în acest spectru tocmai modificarea pozițiilor și intensităților acestor benzi caracteristice.

În spectroscopia moleculară se admite că intensitatea și poziția maximelor benzilor de valență ale grupărilor C = O caracterizează, de obicei, polaritatea acestei grupări atomice [63]. Să considerăm deci o serie de compuși organici cu momente dipolare diferite. Să mai admitem că în toți compușii există legături duble conjugate. Dacă se compară acum pozițiile de vibrație ale grupărilor C =O , se constată că maximele acestor benzi se deplasează spre frecvențe mai joase, odată cu creșterea momentelor dipolare ale moleculelor considerate. Frecvențele de vibrație ale grupărilor carbonilice nu pot însă să caracterizeze în toate cazurile polaritatea legăturilor, deoarece aceste frecvențe nu sînt determinate direct de către momentul de dipol, ci sînt determinate de o funcție

Tabelul 3.1

Caracteristicile macroscopice ale unor solvenți

	Solventul	ε	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$
1	Tetraclorură de carbon	2,24	0,226
2	Ciclohexan	2,02	0,202
3	Tetracloretilenă	2,30	0,232
4	Benzen	2,28	0,230
5	Cloroform	4,80	0,358
6	Bromoform	4,39	0,347
7	Acetonitril	36,00	0,480
8	Dicloetan	10,00	0,430
9	Diclormetan	9,10	0,421
10	Dioxan	2,21	0,223

complicată, care depinde de un număr mare de variabile. În schimb intensitatea benzilor de vibrație poate servi drept o măsură directă a polarității grupărilor carbonilice [64].

Pentru a lămuri problemele puse mai sus s-au măsurat pozițiile maximelor, semilărgimile și intensitățile integrale ale benzilor de absorbție IR, benzi care corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor C = O și N—H, libere și legate prin legături de hidrogen interioare. Rezultatele acestor cercetări sînt grupate în tabelul 3.2 pentru grupările carbonilice și în tabelul 3.3 pentru grupările N—H. Caracteristile macroscopice ale solvenților utilizați sînt date în tabelul 3.1.

Din analiza datelor prezentate se observă că la trecerea din starea de vapori în starea de soluție maximele benzilor de vibrație ale grupărilor C=O, care intră în structura benzofenonei și a derivaților de 2-hidroxibenzofenonă, se deplasează spre lungimi de undă mari cu aproximativ 10—40 cm^{-1}. Mărimea acestei deplasări depinde atît de proprietățile solventului cît și de natura substanței solvite. Așa cum s-a arătat în paragrafele anterioare [65], modificarea frecvențelor se produce sub acțiunea cîmpului determinat de interacțiunile moleculare universale, interacțiuni ce determină modificarea momentului de dipol și a polarizabilității moleculei în limitele valorilor tranziției respective de vibrație.

Tabelul 3.2

Caracteristicile spectrale ale benzilor de valenţă ale grupărilor C=O

	Solventul	Benzofenonă			2-hidroxibenzofenonă			6-metil-3-izopropil-2-hidroxibenzofenonă			4-metil-2-hidroxibenzofenonă	
		$\nu(C=O)$ cm^{-1}	$\Delta\nu^a_{1/2}$ cm^{-1}	$A\cdot10^{-4}$ $\frac{L}{M}\cdot cm^{-2}$	$\nu(C=O)$ cm^{-1}	$\Delta\nu^a_{1/2}$ cm^{-1}	$A\cdot10^{-4}$ $\frac{L}{M}\cdot cm^{-2}$	$\nu(C=O)$ cm^{-1}	$\Delta\nu^a_{1/2}$ cm^{-1}	$A\cdot10^{-4}$ $\frac{L}{M}\cdot cm^{-2}$	$\nu(C=O)$ cm^{-1}	$\Delta\nu^a_{1/2}$ cm^{-1}
1	Tetraclorură de carbon	1667	11,0	2,13	1633	10,5	2,00	1625 1665 um*	17	3,03	1631	13
2	Ciclohexan	1669	11,5	2,26	1632	10,0	2,02	1629 1670 um	21	2,63	1632	15
3	Tetracloretilenă	1664	11,5	2,08	1631	13,0	2,01	1626 um 1669	29	2,61		
4	Benzen	1664	13,5	2,19	1630	13,0	2,29	1620 1670 um	31	2,34	1631	17
5	Cloroform	1657	16,5	2,10	1630	16,0	2,84	1620 1670 um	41	4,27	1629	18
6	Bromoform	1656	16,5	2,19	1626	16,5	2,35	1620 1666 um	40	4,37	1628	19
7	Acetonitril	1659	17,0	2,29	—	—	—	1620 1669	18	3,78	—	—
8	Dicloretan	1661	13,0	2,41	1630	15,5	2,31	1620 1669	—	4,39	1628	19
9	Diclormetan	1659	13,0	2,49	1629	16,0	2,69	1622 1668	—	3,68	—	—
10	Dioxan	1664	13,0	—	1632	18,0	—	1672	19	—	1631	17
11	Stare de vapori	1682	—	—	1641	—	—	1642 1682	—	—	1636	—

* Umăr

Tabelul 3.3

Caracteristicile spectrale ale benzilor de valență ale grupărilor N — H

	Solventul	N-etilanilină			3-monometilamino-N-metilftalimidă		
		ν(N—H) cm^{-1}	$\Delta\nu^{a}_{1/2}$ cm^{-1}	$A \cdot 10^{-4}$ $\frac{L}{M} \cdot cm^{-2}$	ν(N—H) cm^{-1}	$\Delta\nu^{a}_{1/2}$ cm^{-1}	$A \cdot 10^{-4}$ $\frac{L}{M} \cdot cm^{-2}$
1	Tetraclorură de carbon	3425	42	0,34	3415	22,0	0,74
2	Ciclohexan	3426	39	0,39	—	—	—
3	Tetracloretilenă	3424	37	0,34	3412	20,5	0,92
4	Benzen	3419	42	0,45	3413	20,5	1,00
5	Cloroform	3428	51	0,38	3414	27,0	0,98
6	Bromoform	3421	59	0,43	3414	29,0	1,29
7	Acetonitril	3400	47	0,86	3414	41,0	2,11
8	Dicloretan	3416	45	0,64	3413	24,0	1,10
9	Diclormetan	3421	50	0,54	3416	24,0	1,21
10	Dioxan	3383	65	—	3415	58,0	—

În figurile 3.4, 3.5 și 3.6 sînt date dependențele $\frac{\Delta\nu}{\nu_{vapori}}$ de termenul $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ pentru următorii compuși: benzofenonă, 2-hidroxibenzofenonă și 2-hixdroxi-4-metilbezofenonă. Se poate observa că punctele obținute experimental se așază satisfăcător pe niște drepte, așa cum rezultă și din relația Kirkwood-Bauer-Magat [66]. Este important de subliniat faptul că aceste dependențe liniare sînt obținute atît pentru benzile de vibrație care caracterizează grupările C=O libere (benzofenonă), cît și pentru acele benzi care caracterizează grupările C = O legate prin legături de hidrogen interioare (2-hidroxibenzofenonă și 2-hidroxi-4-metilbezofenonă). Pantele diferite ale dreptelor scot în evidență proprietățile specifice ale moleculelor solvite. Caracterul deplasării benzii de valență a grupării C=O a benzofenonei, la trecerea din starea de vapori în soluție (stare condensată) este același ca și la banda care caracterizează vibrațiile de valență ale grupării C=O a substanței 2-hidroxibenzofenină, în care gruparea carbonilică este legată printr-o

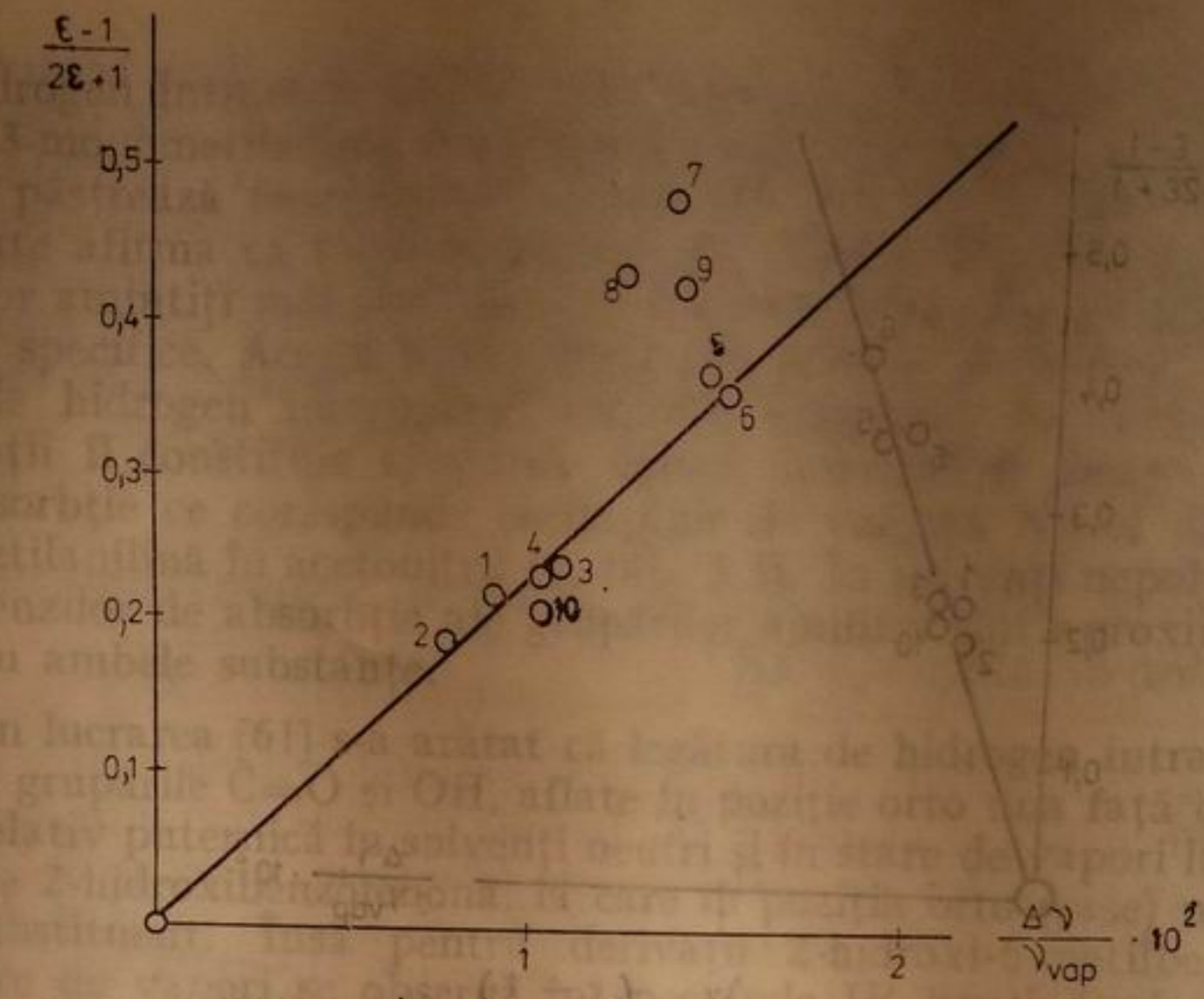


Fig. 3.4. Funcția $\frac{\Delta\nu}{\nu_{vap}}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)$ pentru maximele benzilor vibrațiilor de valență ale grupării C = O a benzofenonei. Numerotarea punctelor corespunde ordinei solvenților din tabelul 3.2.

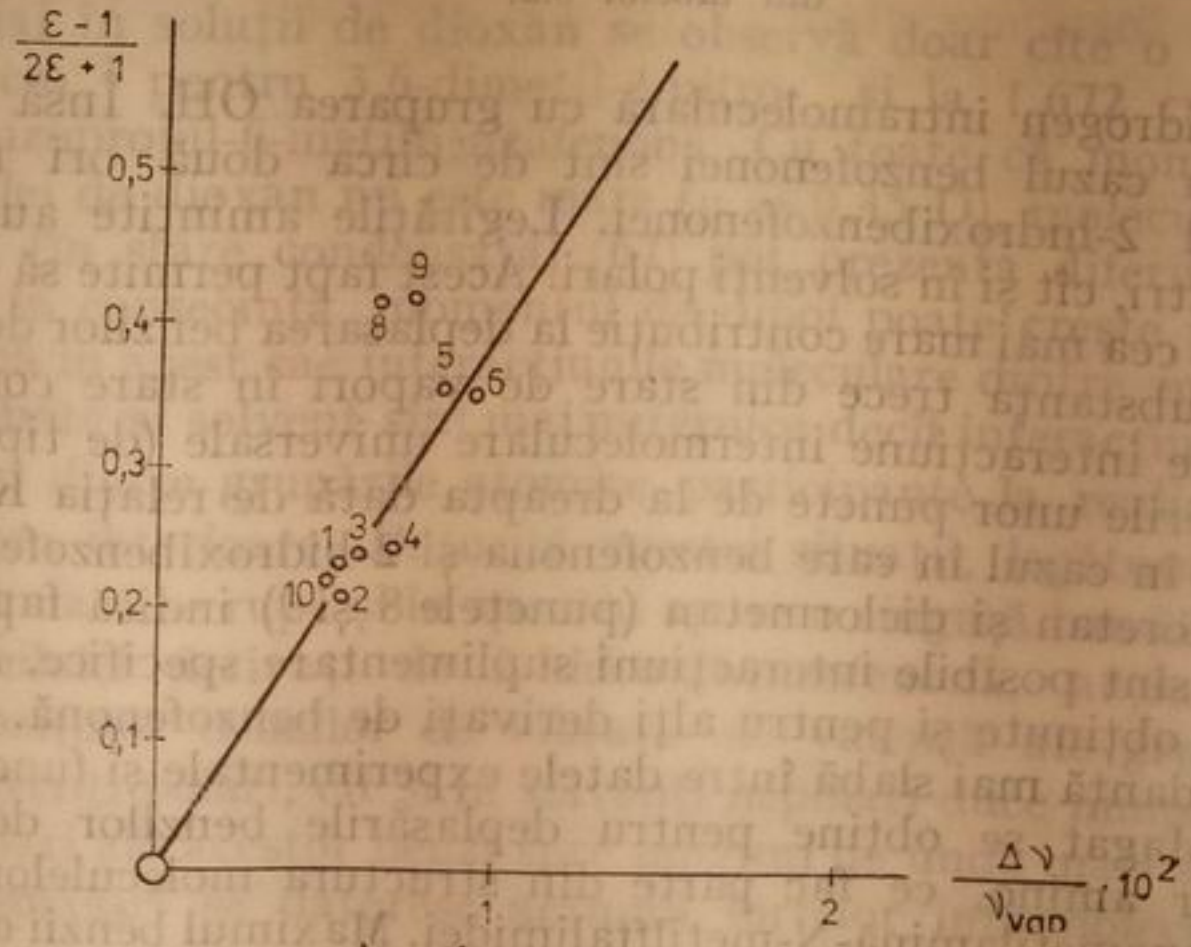


Fig. 3.5. Funcția $\frac{\Delta\nu}{\nu_{vap}}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)$ pentru maximele benzilor care corespund vibrațiilor de valență ale grupării C = O a 2-hidroxibenzofenonei. Numerotarea punctelor corespunde ordinei solvenților din tabelul 3.2.

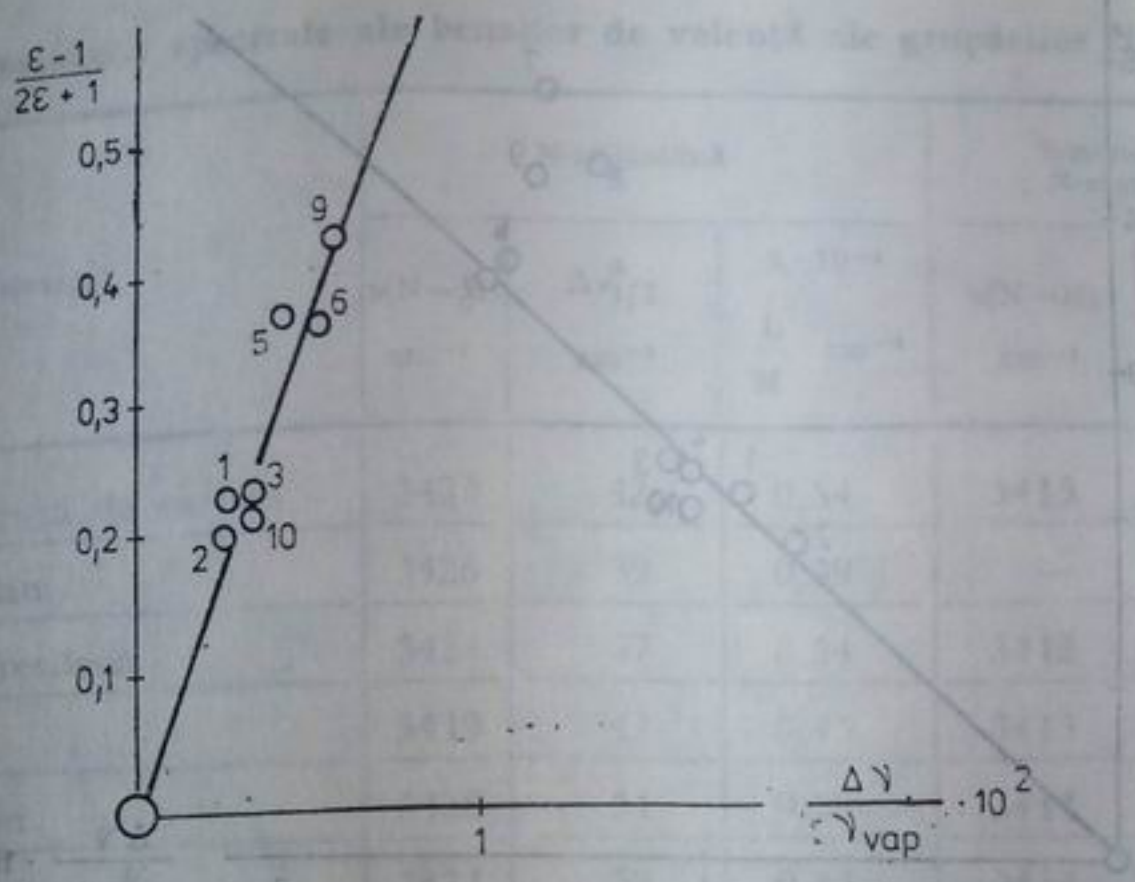


Fig. 3.6. Funcția $\frac{\Delta\nu}{\nu_{vap}}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)$ pentru maximele benzilor vibrațiilor de valență ale grupării C = O a 2-hidroxi-4-metilbenzofenonei. Numerotarea punctelor corespunde ordinei solvenților din tabelul 3.2.

legătură de hidrogen intramoleculară cu gruparea OH. Însă mărimile deplasărilor în cazul benzofenonei sînt de circa două ori mai mari decît în cazul 2-hidroxibenzofenonei. Legitățile amintite au loc atît în solvenți neutri, cît și în solvenți polari. Acest fapt permite să se ajungă la concluzia că cea mai mare contribuție la deplasarea benzilor de valență, atunci cînd substanța trece din stare de vapori în stare condensată, o au forțele de interacțiune intermoleculare universale (de tip Van der Waals). Abaterile unor puncte de la dreapta dată de relația Kirkwood-Bauer-Magat, în cazul în care benzofenona și 2-hidroxibenzofenona sînt solvite în dicloretan și diclormetan (punctele 8 și 9) indică faptul că în aceste soluții sînt posibile interacțiuni suplimentare specifice. Rezultate analoage sînt obținute și pentru alți derivați de benzofenonă.

O concordanță mai slabă între datele experimentale și funcția Kirkwood-Bauer-Magat se obține pentru deplasările benzilor de valență ale grupărilor amino, ce fac parte din structura moleculelor N-etilanilinei și 3-monometilamină-N-metilftalimidei. Maximul benzii de absorbție ce corespunde vibrațiilor de valență ale grupării N—H din molecula N-etilanilină se deplasează în acetonitril cu 25 cm^{-1}, iar în dioxan cu 43 cm^{-1} în comparație cu poziția aceluiași maxim în ciclohexan. În același timp, banda de absorbție a grupării N—H , legată printr-o legătură

de hidrogen intramoleculară cu o grupare carbonilică (cazul compusului 3-monometilamină-N-metilftalimidă), în aceiași solvenți, aproape că își păstrează neschimbată poziția (v. tab. 3.3). În aceste condiții, se poate afirma că între moleculele de N-etilanilină și moleculele solvenților amintiți mai sus (dioxan, acetonitril) au loc interacțiuni moleculare specifice. Aceste interacțiuni pot duce și la formarea unor legături de hidrogen intermoleculare. Un argument în favoarea acestei afirmații îl constituie creșterea valorii intensității integrale a benzii de absorbție ce corespunde oscilațiilor de valență N—H din molecula de N-etilanilină în acetonitril (v. tab. 3.3). În solvenți nepolari deplasările benzilor de absorbție ale grupărilor aminice sînt aproximativ egale pentru ambele substanțe.

În lucrarea [61] s-a arătat că legătura de hidrogen intramoleculară dintre grupările C=O și OH, aflate în poziție orto una față de cealaltă, este relativ puternică în solvenți neutri și în stare de vapori la acei derivați de 2-hidroxibenzofenonă, la care în poziția orto (șase) nu este nici un substituent. Însă pentru derivații 2-hidroxi-6-metilbenzofenonei în stare de vapori se observă în specterele IR benzi de absorbție care corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor C=O ce participă la legături interioare de hidrogen și benzi ce corespund vibrațiilor grupărilor C=O care nu participă la asemenea legături (grupări C=O libere) (v. tab. 3.2.).

Numai în soluții de dioxan se observă doar cîte o singură bandă la 1 680 cm^{-1} pentru 3,6-dimetil-4-nitro- și la 1 672 cm^{-1} pentru 2-hidroxi-3-izopropil-6-metilbenzofenonă. Cu toate că momentul de dipol al moleculei de dioxan nu este mare ($\mu = 0{,}45$ D), moleculele de dioxan în soluție (în stare condensată) [67] pot prezenta diferite forme structurale și, în consecință, momentul de dipol poate crește pînă la 2,4 D. Probabil că în acest caz interacțiunile moleculare dintre moleculele substanței solvite și solvent sînt mai puternice decît interacțiunile cu caracter dipolar dintre grupările atomice participante la realizarea legăturii de hidrogen interioare. Datorită acestei situații, legătura de hidrogen intramoleculară se rupe și în spectru apare o singură bandă de absorbție. Pentru ceilalți derivați de 2-hidroxibenzofenonă, acțiunea mediului asupra pozițiilor benzilor de vibrație de valență ale grupărilor C=O atît în solvenți polari, cît și în solvenți nepolari duce numai la deplasări nu prea mari ale acestor benzi spre lungimi de undă mari ale spectrului. Aceste deplasări se datoresc acțiunii forțelor intermoleculare universale. Această interpretare, dată de noi, cu privire la natura interacțiunilor moleculare ce se manifestă în spectrele de absorbție IR ale derivaților de 2-hidroxibenzofenonă este confirmată de rezultatele care s-au

obținut studiind spectrele electronice ale unor derivați de benzofenonă [68, 69]. În lucrarea [69] este obținută o dependență liniară între mărimile deplasărilor maximelor benzilor de absorbție care corespund vibrațiilor de valență ale grupării C=O și deplasările benzii electronice din ultraviolet a benzofenonei, bandă ce corespunde unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$. Autorii lucrării [69] explică deplasările benzii electronice spre frecvențe mari prin influența proprietăților dielectrice ale mediului sau prin formarea unor legături de hidrogen intermoleculare.

3.4. Influența interacțiunilor moleculare asupra intensităților benzilor de absorbție IR

Relativ la studiul influenței interacțiunilor moleculare asupra intensității benzilor de absorbție IR, trebuie precizat, mai întîi, care este mărimea caracteristică de care depinde absorbția moleculară.

Orice sistem atomic (inclusiv moleculele) absorb radiații de frecvențe bine determinate. În cazul unei molecule absorbția unei radiații infraroșii produce o trecere a moleculei pe un alt nivel energetic de vibrație (respectiv de rotație). O vibrație moleculară va interacționa cu radiația electromagnetică, dacă va fi asociat vibrației un moment dipolar oscilant. O modificare (o vibrație) a momentului dipolar se produce atunci cînd are loc o modificare a poziției centrelor sarcinilor pozitive

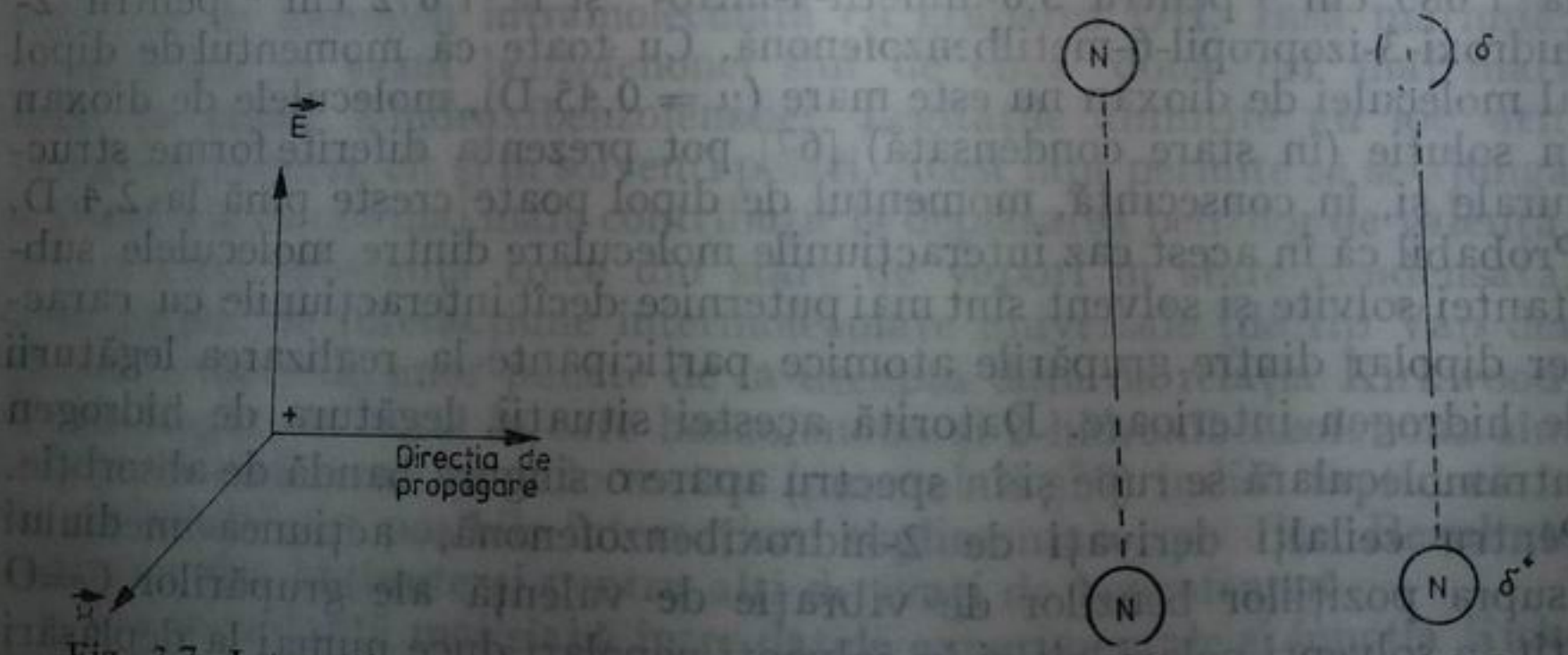


Fig. 3.7. Interacțiunea dintre radiația electromagnetică și moleculele N_2 și NO.

și negative, modificare ce se datorește mișcării atomilor legăturii considerate.

În figura 3.7 este dată o explicație simplă a modului în care o anumită radiație electromagnetică poate provoca o mișcare de vibrație a unei molecule.

Molecula de azot are o distribuție simetrică a sarcinilor electrice și nu posedă un moment de dipol permanent. În fiecare atom de azot centrul sarcinilor pozitive coincide cu centrul sarcinilor negative. Pentru o asemenea moleculă simetrică, interacțiunea cu o anumită radiație electromagnetică nu va produce o mișcare de vibrație. Pentru o moleculă asimetrică însă, ca NO, în care sarcina negativă a atomului de oxigen este mai mare decît cea a atomului de azot, radiația electromagnetică de frecvență potrivită va produce alungirea legăturii dintre cei doi atomi. Această alungire va determina deplasarea sarcinii negative a atomului de oxigen într-o direcție opusă față de sarcina pozitivă a atomului de azot. Va apărea deci o variație a momentului dipolar, variație care este direct proporțională cu intensitatea radiației infraroșii absorbite. Asemenea molecule (sau legături atomice) care se comportă ca molecula de NO, sînt numite molecule „active în IR". Unele mișcări de vibrație care nu sînt active în IR pot fi active în spectrul Raman, deoarece „activitatea" în spectrul Raman este determinată de modificarea simetriei orbitalului (variația polarizabilității moleculei).

Ținînd cont de cele spuse mai sus, se poate vorbi despre unele legături atomice polare. Expunem, pe scurt, proprietățile legăturilor polare și ale momentelor lor de dipol din punct de vedere al mecanicii cuantice.

Dacă o moleculă biatomică sau o legătură atomică, AB, este formată din doi atomi diferiți, atunci avem de a face cu o distribuție nesimetrică a norului electronic. În aces caz molecula sau legătura posedă un moment de dipol egal cu produsul dintre mărimea acestor sarcini și distanța dintre centrele sarcinilor pozitive și negative. Asemenea molecule sau legături atomice, AB, care au un moment dipolar constant, se numesc molecule polare, respectiv, legături polare.

În mecanica cuantică momentul de dipol al unei molecule este determinat de următoarea expresie

$$\mu = e \int \psi^* \sum_i r_i \psi \mathrm{d}r, \qquad (3.19)$$

unde e este sarcina electronului, r — coordonatele electronilor și nucleelor, ψ — funcția de undă a moleculei. Pentru calcularea momentului de dipol este necesar să se știe exact funcția de undă a moleculei. Determinarea formei exacte a funcției de undă este delicată din cauza unor dificultăți matematice deocamdată insurmontabile. De aceea, pentru aflarea funcției de undă, ψ, se folosesc diferite metode de aproximare. Dintre acestea, cel mai des sînt utilizate metoda perechilor localizate și metoda orbitalilor moleculari. În cea de a doua metodă, funcția de undă a orbitalului molecular, ψ, orbital pe care se găsesc doi electroni

legați, se scrie sub forma unei combinații liniare a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici, ai atomilor A și B în felul următor

$$\psi = a\psi_A + b\psi_B. \tag{3.20}$$

Mărimea totală a momentului de dipol al legăturii AB conține patru componente

$$\mu_{AB} = -eQ_{AB}R_{AB} + eQ_s\bar{z}_s + \mu_h + \mu_c, \tag{3.21}$$

în care R_{AB} este distanța dintre nucleele A și B, $\bar{z}_s$ este distanța medie a sarcinii de la locul de suprapunere a norilor electronici (păstrăm denumirea intuitivă) pînă la originea axelor de coordonate.

Primul termen din expresia (3.21) reprezintă așa-numitul moment de dipol inițial, determinat de diferența dintre electronegativitățile atomilor A și B. Factorul $Q_{AB} = b^2 - a^2$, numit în lucrarea [70] „sarcină" a legăturii, reprezintă diferența în unități relative dintre densitățile orbitalilor legăturii pentru orbitalii atomici ψ_A și ψ_B.

Al doilea termen din relația (3.21), numit și momentul de dipol al domeniului de suprapunere, este condiționat de mărimea relativă a orbitalului, care se găsește în domeniul de suprapunere, adică este determinat de sarcina care menține împreună atomii A și B. Acest factor este definit prin expresia

$$Q_s = -4ab\int \psi_A\psi_B^* \, dv.$$

Al treilea termen, μ_h, caracterizează momentul de dipol care apare din cauza hibridizării orbitalilor atomici.

În sfîrșit, al patrulea termen, μ_c, dă mărimea momentului de dipol al scheletului (configurației structurale) moleculei A^+B^+, moment care este determinat de polarizarea configurației de către momentul inițial (propriu). Acest termen conține și o corecție, care ține cont de influența altor orbite hibridizate ale configurației A^+B^+, orbite pe care se găsesc electroni. Dacă legătura atomică AB intră în structura unei molecule poliatomice, atunci configurația A^+B^+ are o serie de momente de dipol, momente determinate de acțiunea altor legături.

Așadar, momentul de dipol este determinat de următorii factori: 1) deplasarea centrului distribuției de sarcină care leagă atomii, către atomul mai electronegativ al legăturii; 2) apariția unui moment de dipol al domeniului de suprapunere, din cauza diferenței dintre dimensiunile orbitalilor atomici, orbitali care formează orbitalul molecular; 3) asimetria orbitalilor atomici, care formează orbitalul molecular, asimetria datorîndu-se hibridizării orbitalilor atomici; 4) asimetria orbitalilor netot hibridizării.

legați, ocupați de perechi de electroni; această asimetrie se datorează

Din păcate, nici una dintre cele patru mărimi din relația (3.21) nu poate fi calculată cu suficientă precizie.

Momentul de dipol caracterizează atît proprietățile unei legături atomice cît și influența sistemelor din vecinătatea legăturii considerate. Momentul de dipol al unei molecule poate fi scris sub forma

$$\vec{\mu} = \sum_k e_k \vec{r}_k, \tag{3.22}$$

în care e_k este sarcina electrică a particulei de ordinul k, $\vec{r}_k$ fiind vectorul de poziție, considerat de la originea sistemului de coordonate pînă la punctul k.

Momentul de dipol indus este definit prin relația

$$\vec{\mu}_{indus} = \alpha \vec{E}, \tag{3.23}$$

unde $\vec{E}$ este intensitatea cîmpului electric al radiației electromagnetice excitatoare, de frecvență ν, iar α — tensorul polarizabilității moleculei, dat de relația

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}; \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}. \tag{3.24}$$

În aceste condiții, componentele momentului de dipol indus, după direcțiile sistemului cartezian de coordonate, sînt

$$\left.\begin{aligned} \mu_{x\,indus} &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_{y\,indus} &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_{z\,indus} &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned}\right\} \tag{3.25}$$

Ținînd cont de proporționalitatea dintre intensitatea radiației absorbite și variația momentului de dipol al legăturii atomice sau al moleculei cercetate, intensitatea integrală a unei benzi de absorbție IR este dată de expresia

$$A = \int k(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{\pi N}{3c}\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 =$$

$$= \frac{\pi N}{3c}\left[\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial q}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial q}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial q}\right)^2\right], \tag{3.26}$$

$k(\nu)$ fiind coeficientul de extincție molară, definit deja (v.p. 58), N — numărul de molecule din unitatea de volum, iar c — viteza luminii în vid.

Raportul dintre intensitatea benzilor de absorbție IR pentru o substanță aflată în stare de gaz și intensitatea benzilor de absorbție IR pentru aceeași substanță în stare condensată se poate scrie sub forma [71]

$$\frac{A_{soluție}}{A_{gaz}} = \frac{|\mu_{soluție}|^2}{|\mu_{gaz}|^2} \cdot \frac{E_{ef}^2}{n \cdot E_m^2} = \frac{|\mu_{soluție}|^2}{|\mu_{gaz}|^2} \cdot \varphi(n), \tag{3.27}$$

astfel încît luarea în considerare a influenței mediului se reduce la determinarea cît mai exactă a formei termenului $\varphi(n)$.

În lucrările [51] și [72] a fost studiată influența interacțiunilor intermoleculare asupra intensităților benzilor de absorbție IR, pe baza luării în considerare a proprietăților individuale ale moleculelor cercetate. Coeficienții lui Einstein pentru soluție, $B_{soluție}$, sînt diferiți de coeficienții aceleiași substanțe în stare gazoasă, B_{gaz}. Sînt diferite între ele și valorile derivatelor parțiale ale momentului dipolar în raport cu coordonatele normale, în stare de soluție și în stare de gaz. Folosind relația lui Onsager,

$$\mu_{soluție} = \left(\frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3}\right) \mu_{gaz}, \tag{3.28}$$

Hirota obține pentru raporul dintre intensitatea benzilor IR pentru starea lichidă și intensitatea benzilor IR pentru starea gazoasă expresia

$$\frac{A_{soluție}}{A_{gaz}} = \left(\frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3}\right)^2. \tag{3.29}$$

Relația (3.29) arată că intensitatea benzilor IR în stare lichidă și în soluție este mai mare ca intensitatea benzilor IR în stare de vapori. Din aceeași relație se mai deduce că modificările intensităților benzilor de vibrație, la trecerea substanței din starea de vapori în soluție depind numai de permitivitatea dielectrică și de indicele de refracție ale lichidului, nu și de proprietățile moleculei de studiat.

O tratare teoretică mai generală a influenței interacțiunilor moleculare asupra intensităților benzilor de absorbție IR a fost dată de Buckingham în lucrările [54, 55] și [73]. Expresia finală, obținută tot pe baza modelului lui Onsager, se referă la o tranziție de vibrație de pe nivelul $v = 0$ pe nivelul $v = 1$, și este dată de relația

$$F = \frac{2n^2 + 1}{3n\sqrt{n}} \left(\frac{A}{A^0}\right)^{1/2} = 1 + 0{,}6\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right) + \frac{2\mu_e\, \alpha'}{\mu' a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \tag{3.30}$$

în care α' și μ' sînt derivatele polarizabilității și momentului de dipol în raport cu coordonatele normale (coordonatele de vibrație). Relația (3.30) a fost supusă la numeroase verificări experimentale (v., spre exemplu, lucrarea [74]). Strict vorbind, teoria lui Buckingham nu poate fi aplicată la moleculele poliatomice, iar afirmațiile deduse în urma verificărilor experimentale ale acestei teorii nu sînt totdeauna suficient argumentate.

O importantă contribuție la rezolvarea corectă a problemei influenței interacțiunilor moleculare asupra parametrilor spectrali ai benzilor de vibrație IR a fost adusă de Bahșiev și colaboratorii săi [75].

În continuare analizăm modificarea intensităților integrale ale benzilor de absorbție care corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor C = O și N — H libere sau legate prin legături de hidrogen intramoleculare, în cazul derivaților de benzofenonă și de ftalimidă. Valorile intensităților integrale pentru benzile de vibrație ale grupării C = O din molecula de benzofenonă și ale grupării N — H din moleculele de N-etilanilină și 3-monometilamino-N-metilftalimidă, solvite în tetraclorură de carbon, concordă suficient de bine cu rezultatele date în lucrările [62] și [75]. Pentru explicarea modificărilor intensităților integrale ale benzilor în diferiți solvenți, s-a considerat că este util să se folosească metoda Bellamy [76].

La trecerea unei substanțe din stare de vapori în stare condensată (în soluție) între valorile intensităților integrale ale unei anumite benzi poate avea loc, în primă aproximație, o dependență liniară, de forma

$$A_S^s = F(S, g_s) \cdot A_V^s, \tag{3.31}$$

în care A_S^s este intensitatea integrală a benzii de studiat atunci cînd substanța este solvită într-un anumit solvent, A_V^s fiind intensitatea integrală a aceleiași benzi cînd substanța de cercetat se găsește în stare de vapori. Constanta de proporționalitate, F, depinde de natura solventului (S) și de proprietățile moleculei solvite în acel solvent (g_s). Așa că de data aceasta factorii considerați cuprind toate tipurile de interacțiuni moleculare, care pot avea loc între substanța solvită și solvent. Bahșiev [14] consideră că metoda Bellamy poate fi folosită numai pentru punerea în evidență a interacțiunilor moleculare universale în sistemul moleculă solvită plus solvent.

În figura 3.8 sînt reprezentate intensitățile integrale ale benzilor de absorbție ce corespund vibrațiilor de valențe ale grupărilor C = O din moleculele de 2-metoxi-3,6-dimetil-4-nitrobenzofenonă (dreapta 1) și 2-hidroxibenzofenonă (dreapta 2), în funcție de intensitățile integrale ale acelorași benzi și în aceiași solvenți. Gruparea C = O din molecula 2-metoxi-3,6-dimetil-4-nitrobenzofenonă nu participă la vreo legătură interioară, în timp ce aceeași grupare din molecula de 2-hidroxibenzo-

fenonă participă (este legată) la realizarea unei legături de hidrogen intramoleculare. Cînd sînt evaluate intensitățile integrale ale unor benzi de vibrație IR, trebuie ținut cont de erorile ce pot apărea datorită fap-

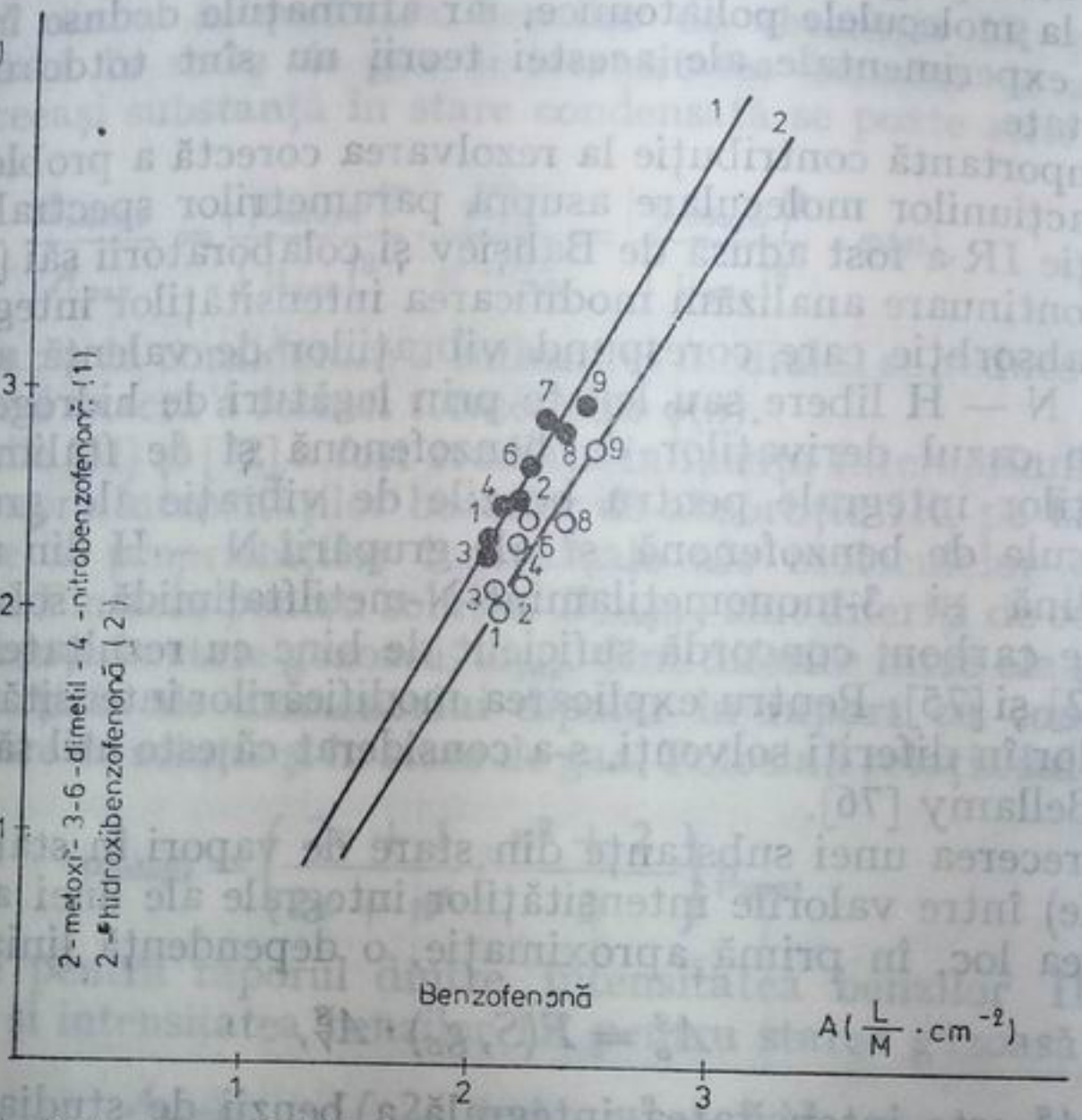


Fig. 3.8. Raportul dintre intensitățile integrale ale benzilor ce corespund vibrațiilor de valență ale grupării C = O, din moleculele 2-hidroxibenzofenonă, 2-metoxi-3,6-dimetil-4-nitrobenzofenonă și benzofenonă, solvite în aceiași solvenți. Numerotarea punctelor corespunde ordinii solvenților din tabelul 3.2.

tului că, de obicei, nu sînt luate în considerare pierderile de intensitate prin împrăștierea luminii în domeniul spectral al benzilor de absorbție.

În exemplele analizate intensitățile integrale ale benzilor de absorbție ce corespund grupărilor atomice din substanțele de cercetat sînt apropiate ca valoare de intensitățile integrale ale benzilor ce corespund acelorași grupări atomice din moleculele luate drept etalon. În aceste condiții, se poate admite, în primă aproximație, că erorile de măsură sînt aceleași pentru toate benzile de absorbție luate în considerare. Dependențele liniare obținute arată că solvenții folosiți influențează în același mod intensitățile integrale ale benzilor de vibrație atît pentru grupările C = O, care participă la legături de hidrogen intramoleculare, cît și pentru grupările C = O, care nu participă la asemenea legături.

În plus, aceste dependențe liniare scot în evidență faptul că modificările intensităților integrale se datoresc în special influenței interacțiunilor moleculare universale (de volum). Abateri de la acest gen de dependențe s-au obținut numai pentru valorile intensităților integrale ale benzilor considerate, atunci cînd substanțele de studiat sînt solvite în cloroform.

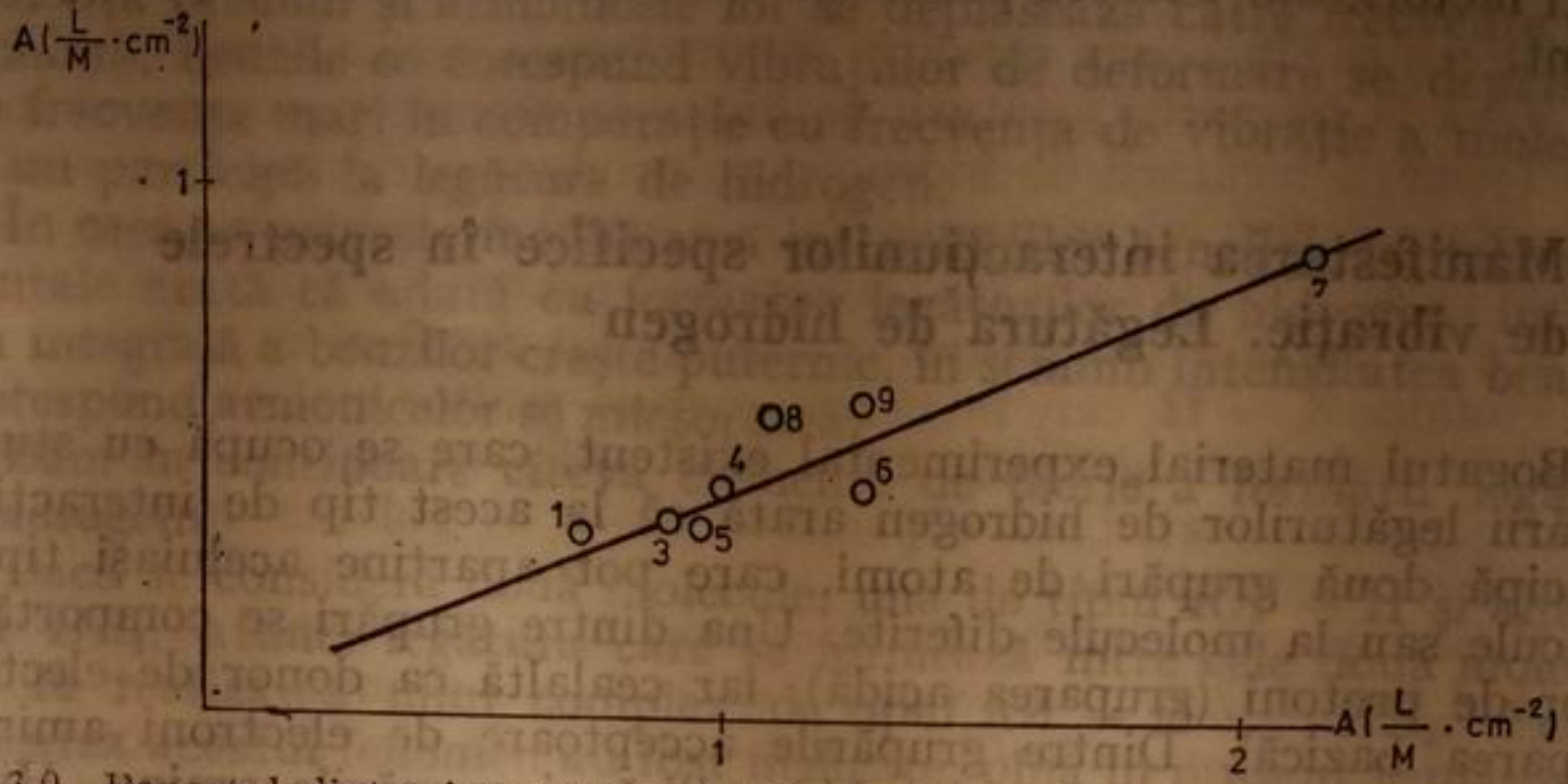


Fig. 3.9. Raportul dintre intensitățile integrale ale benzilor care corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor N — H din moleculele 3-monometilamino-N-metilftalimidă și N-etilanilină, solvite în aceiași solvenți. Numerotarea punctelor corespunde ordinei solvenților din tabelul 3.3.

O dependență liniară asemănătoare a fost obținută și pentru intensitățile integrale ale benzilor de absorbție IR ce corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor amino din moleculele N-etilanilină și 3-monometilamină-N-metilftalimidă (fig. 3.9).

După cum se observă din figurile 3.8 și 3.9 unele puncte se abat mai mult de la liniaritate. Aceste puncte corespund intensităților integrale ale benzilor considerate atunci cînd substanțele de cercetat sînt solvite în solvenți mai activi (polari). Abaterile arată că în aceste sisteme apar și interacțiuni moleculare suplimentare, cu caracter specific.

Analizînd datele prezentate în tabelele 3.2 și 3.3 se observă că deplasarea maximelor benzilor de absorbție spre lungimi de undă mari în diferiți solvenți este însoțită de creșterea intensităților integrale ale benzilor respective. Acest fapt este valabil atît pentru grupările amino, cît și pentru gruparea carbonilică. Excepție de la această regulă fac numai soluțiile de 3-monometilamino-N-metilftalimidă. În acest caz, deplasarea maximelor benzilor de vibrație trebuie să fie condiționată și de alte interacțiuni suplimentare, cum sînt efectele de inducție, formarea unor legături de hidrogen etc.

Analiza valorilor semilărgimilor benzilor de absorbție ale grupărilor C = O (tab. 3.2) arată că prezența legăturilor de hidrogen intramole-

culare influențează puțin aceste valori. O acțiune substanțială asupra semilărgimilor benzilor o au natura și locul substituenților în inelul benzenic. Astfel, substituenții Cl, Br, CH_3, izopropil, O_2 în unii derivați de 2-hidroxibenzofenonă duc la creșterea semilărgimilor benzilor aproape de 1,5 ori. De fapt, la creșterea semilărgimii benzilor contribuie și o serie de alți factori, dar această problemă nu este rezolvată complet, pînă în prezent.

3.5. Manifestarea interacțiunilor specifice în spectrele de vibrație. Legătura de hidrogen

Bogatul material experimental existent, care se ocupă cu studiul formării legăturilor de hidrogen arată că la acest tip de interacțiune participă două grupări de atomi, care pot aparține aceluiași tip de molecule sau la molecule diferite. Una dintre grupări se comportă ca donor de protoni (gruparea acidă), iar cealaltă ca donor de electroni (gruparea bazică). Dintre grupările acceptoare de electroni amintim gruparea carboxilică, gruparea hidroxilică și grupările amino. Hidrogenul din grupările S — H și C — H este și el capabil să participe la formarea unei legături de hidrogen. Pot forma legături de hidrogen și protonii legați cu halogeni. De exemplu, moleculele acidului fluorhidric se leagă între ele prin punți de hidrogen, iar formarea acestor punți determină, într-o mare măsură, proprietățile fizice și chimice ale acidului. Dintre atomii care se comportă ca donori de electroni face parte oxigenul din gruparea carbonilică, din eteri, din grupările hidroxilice.

În general, legăturile de hidrogen pot fi grupate în două mari clase.

a. Legături de hidrogen intermoleculare, care se formează între molecule de același fel, sau între molecule de natură diferită. Complecșii obținuți în acest mod nu sînt constituiți prin legarea numai a două molecule prin punți de hidrogen. Se pot obține asociații moleculare la care să participe foarte multe molecule, așa cum se întîmplă, de pildă, în alcooli, fenoli, amide, apă, substanțe anorganice ș.a. Aceste legături de hidrogen pot forma și lanțuri, inele sau chiar rețele moleculare.

b. Legături de hidrogen intramoleculare. Acest gen de legături se formează între două grupări atomice din interiorul unei molecule.

Formarea legăturilor de hidrogen în soluție sau în substanțele pure modifică (așa cum s-a menționat mai sus) proprietățile fizice și unele proprietăți chimice ale substanțelor. Astfel, formarea legăturilor de hidrogen poate să modifice nu numai masa, dimensiunile sau dispunerea

sistemelor din configurația atomică dată, ci și structura electronică a grupărilor ce interacționează. În spectroscopia IR și în spectroscopia Raman cele mai importante efecte sînt deplasarea frecvențelor și modificarea intensităților benzilor de vibrație.

Odată cu formarea legăturilor de hidrogen, benzile de vibrație de valență precum și armonicele lor se deplasează către frecvențe mici. În schimb, benzile ce corespund vibrațiilor de deformare se deplasează către frecvențe mari în comparație cu frecvența de vibrație a moleculei care nu participă la legătura de hidrogen.

În ceea ce privește modificarea intensităților benzilor, faptele experimentale arată că odată cu formarea legăturilor de hidrogen, intensitatea integrală a benzilor crește puternic, în schimb intensitatea benzilor ce corespund armonicelor se micșorează.

Dăm în continuare cîteva elemente de teorie a formării legăturii de hidrogen.

Dacă se consideră două molecule, una de tipul $RA - H$ și alta de tipul BR_1, atunci legătura care se formează între cele două molecule duce la realizarea unui complex de tipul $RA - H \cdots BR_1$. Pentru explicarea acestui fenomen au fost utilizate, pînă în prezent următoarele modele:

1) teoria electrostatică;

2) teoria interacțiunilor donor-acceptor, care duc la formarea legăturilor de hidrogen;

3) teoria orbitalilor moleculari.

1. În teoria electrostatică modelul considerat constă în interacțiunea electrostatică a unor sarcini electrice punctiforme, dispuse astfel încît energia de interacțiune să fie egală cu energia legăturii de hidrogen formate. Dispunerea sarcinilor electrice trebuie să dea, în același timp, corect, și mărimea momentului de dipol.

Teoria electrostatică are însă o serie de neajunsuri: momentul de dipol al complexului $RA - H \cdots BR_1$ este mult mai mare ca suma momentelor dipolare ale momentelor RAH și BR_1; teoria electrostatică nu poate explica nici deplasarea frecvențelor vibrațiilor de valență ale grupării $A - H$ spre lungimi de undă mari; intensitatea benzilor de absorbție IR este mult mai mare decît cea care rezultă din modelul electrostatic.

2. Legătura donor-acceptor între doi atomi se formează atunci cînd acceptorul de electroni este „încărcat" suficient de pozitiv. Dacă, de exemplu, atomul de hidrogen nu prezintă o asemenea încărcare pozitivă, atunci legătura $H \cdots B$ nu se formează, iar atomii H și B se resping.

Au apărut și unele dificultăți în explicarea naturii legăturii de hidrogen din punct de vedere al teoriei donor-acceptor. De exemplu,

momentul de dipol al moleculei de apă este de 1,84 D, iar legătura O — H, care intră în structura moleculei de apă, are un moment de dipol relativ mic (aproximativ 0,15 D). Acest fapt înseamnă că în asemenea molecule încărcarea pozitivă remanentă a atomului de hidrogen este foarte mică. O astfel de grupare OH ar trebui să nu poată forma o legătură de tip donor-acceptor.

Pentru ca, în aceste condiții, interacțiunea donor-acceptor să existe și să ducă la formarea legăturii de hidrogen trebuie presupus că în procesul formării legăturii de hidrogen se produce o deplasare a centrului de greutate a norului electronic de la atomul de hidrogen către atomul A, ceea ce ar fi echivalent cu „eliberarea" orbitei s a atomului de hidrogen pentru „primirea" electronilor atomului B. Deci capacitatea legăturii atomice A — H, care intră în structura multor molecule, de a forma punți de hidrogen de tipul RA — H $\cdots$ BR_1 trebuie să caracterizeze nu atît polaritatea ei, cît capacitatea de a se polariza în urma interacțiunii cu molecula BR_1.

Deplasarea electronilor de la atomul H către atomul A nu implică faptul că într-un complex cu punte de hidrogen atomul H ar fi încărcat pozitiv. În realitate, din cauza interacțiunii de tip donor-acceptor cu atomul B, norul electronic al perechii de electroni „neseparați" ai atomului B se deplasează către atomul H și neutralizează parțial sau total sarcina pozitivă a atomului de hidrogen.

Din cele prezentate rezultă că interacțiunile de tip donor-acceptor pot duce la formarea unor legături covalente ori ionice între atomii H și B. Tipurile de legături posibile sînt date în următoarea schemă

ψ_a A——H B legătură covalentă A — H;

ψ_b A^- H^+ .... B legătură ionică (fără transfer de sarcină);

ψ_c A^- H—— B^+ legătură covalentă H — B (cu transfer de sarcină);

ψ_d A^+ H^- $\cdots$ B legătura ionică (fără transfer de sarcină);

ψ_e A H^- B^+ legătură covalentă A — B (cu transfer de sarcină);

$$\psi = a\psi_a + b\psi_b + c\psi_c + d\psi_d + e\psi_e.$$

În ceea ce privește coeficienții a, b, c, d, e, aceștia se evaluează din condiții suplimentare. De exemplu, coeficienții a și c au fost presupuși a fi proporționali cu ordinul legăturilor A — H și B — H, și anume

$$\frac{a}{c} = e^{-\frac{1}{2}\bar{c}[r(A-H)-r(H-B)]}, \qquad (3.32)$$

în care $\bar{c}$ este o mărime constantă pentru toate elementele.

Pentru rezolvarea mai exactă a problemei trebuie aflată forma explicită a funcțiilor de undă și, cu ajutorul lor, se pot descrie structurile prezentate în schema de mai sus. În plus, pentru determinarea coeficienților *a*, *b*, *c*, *d*, *e* trebuie rezolvată ecuația seculară corespunzătoare.

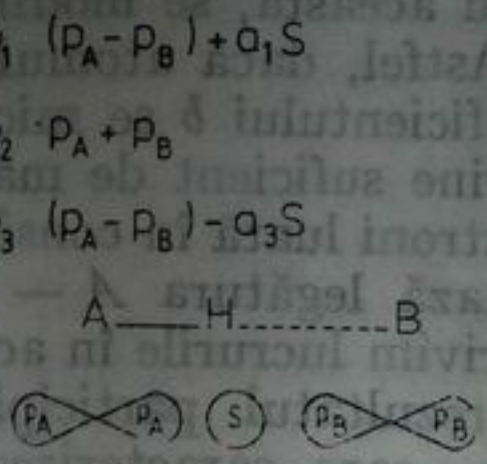


Fig. 3.10. Orbitalii moleculari la formarea unei legături de hidrogen simetrice.

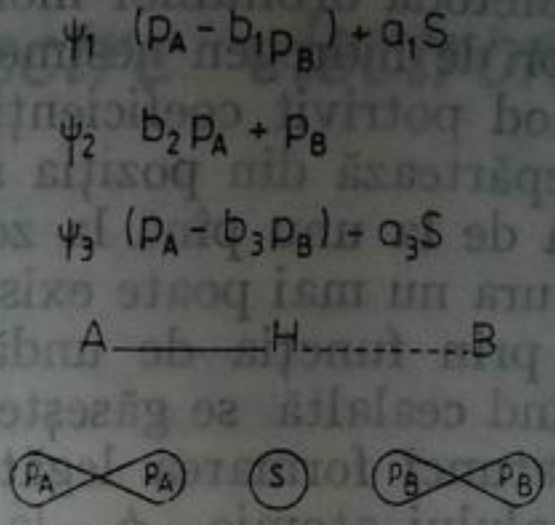


Fig. 3.11. Orbitaiil moleculari la formarea unei legături de hidrogen nesimetrice.

Calcule de acest gen au fost făcute de către Tsubomura [77]. Din aceste calcule rezultă că energia de delocalizare, adică energia care se cheltuiește pentru „dezgolirea" atomului de hidrogen prin deplasarea norului electronic 1*s* către atomul *A*, este de același ordin de mărime sau chiar mai mare decît energia calculată din teoria electrostatică.

3. Pimental [78] a analizat printre primii sistemul HF_2^-, cu ajutorul funcțiilor de undă moleculare, obținute prin combinarea liniară a funcțiilor de undă atomice. În acest scop, el a folosit funcțiile de undă ale orbitalilor atomici p ai fluorului, orbitali care au o distribuție simetrică de-a lungul legăturii p_A și p_B, și funcția de undă a orbitalului 1*s* a hidrogenului. A obținut în total trei funcții de undă moleculare (fig. 3.10).

În cazul moleculei HF_2^- la legătura de hidrogen participă patru electroni și starea de bază este descrisă de funcția de undă determinată de produsul

$$\psi = \psi_1^2 \cdot \psi_2^2,$$

în care ψ_1^2 este densitatea de probabilitate pentru cazul în care se realizează legătura de hidrogen, iar ψ_2^2 densitatea de probabilitate în cazul nerealizării legăturii de hidrogen.

În cazul funcției de undă ψ_1, pentru care se realizează legătura de hidrogen, formal participă numai o singură pereche de electroni, iar sarcina acestora este distribuită pe două legături relativ slabe. Astfel se explică faptul că lungimea legăturilor în molecula HF_2^- este cu circa 25% mai mare decît în stare de vapori, pentru HF. Cealaltă pereche de electroni este luată în considerare prin funcția de undă ψ_2, adică

prin funcția de undă care descrie nerealizarea legăturii de hidrogen. În aceste condiții, atomul de fluor are o sarcină electrică mai mare. Aceeași afirmație ar fi putut fi făcută dacă se analiza sistemul din punct de vedere al sarcinii electrice negative.

Metoda orbitalilor moleculari poate fi extinsă și pentru cazul legăturilor de hidrogen nesimetrice (fig. 3.11). Pentru aceasta, se modifică în mod potrivit coeficienții b_1, b_2, b_3 și a_1, a_3. Astfel, dacă atomul B se depărtează din poziția simetrică, valoarea coeficientului b se micșorează de la unu pînă la zero. Dacă distanța devine suficient de mare, legătura nu mai poate exista, iar perechea de electroni luată în considerare prin funcția de undă moleculară ψ_1 formează legătura A — H, pe cînd cealaltă se găsește la atomul B. Dacă privim lucrurile în acest fel, atunci formarea legăturii de hidrogen este rezultatul participării orbitalului atomic, ϕ_B, la orbitalul molecular ψ_1, care caracterizează formarea legăturii de hidrogen astfel încît permite realizarea legăturii pe orice parte. În ceea ce privește proprietățile funcției de undă ψ_2, acestea sînt determinate de electronegativitățile atomilor A și B.

4

Spectre electronice

4.1. Unele noțiuni introductive despre stările electronice moleculare

Conform postulatelor lui Bohr, orice sistem atomic (orice moleculă) se poate găsi numai în stări energetice staționare, bine determinate, de energie E. Dacă printr-un mijloc oarecare trecem sistemul atomic (molecular) dintr-o stare staționară în alta, trecerea este însoțită de absorbția sau de emisia unei radiații electromagnetice. Frecvența cuantei de energie $h\nu$ este determinată de diferența dintre energiile celor două stări între care are loc tranziția

$$h\nu = E_2 - E_1. \tag{4.1}$$

Ținînd cont de cele prezentate în capitolele anterioare, mișcarea electronilor poate fi considerată independentă de oscilațiile nucleelor și de mișcarea de rotație a moleculei. Deci configurația nucleelor și orientarea moleculei în spațiu pot fi considerate ca niște parametri. În acest caz, sistemul de electroni ai moleculei se află într-un cîmp electric constant, determinat de sarcinile pozitive ale nucleelor. Un asemenea sistem molecular are stări energetice bine determinate, iar fiecărei stări energetice îi corespunde o anumită distribuție a densității electronice din moleculă.

Sistemele atomice se studiază cu ajutorul ecuațiilor mecanicii cuantice. Din punctul de vedere al mecanicii clasice, pentru a caracteriza un sistem format din n particule, în orice moment, se folosesc $3n$ coordonate generalizate, q, și $3n$ impulsuri generalizate, p. În mecanica cuantică sistemul de n particule este caracterizat de funcția de undă $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}, t)$ cu ajutorul căreia pot fi determinate toate proprietățile sistemului dat [79].

Mărimea $\psi^*\psi dq_1 dq_2 ... dq_{3n}$ reprezintă probabilitatea ca coordonatele particulelor să se găsească în intervalul dintre q_1, q_2, ... q_{3n} și $q_1 + dq_1$, ..., $q_{3n} + dq_{3n}$. Fiecare particulă din sistem trebuie să se găsească într-un anumit punct din spațiu; de aceea, integrînd probabilitatea de mai sus pe întreg spațiul se obține unitatea. Aceasta este tocmai condiția de normare a funcției de undă

$$\int \psi^*\psi \, d\tau = 1, \tag{4.2}$$

unde

$$d\tau = dq_1 \cdot dq_2 \cdot ... \cdot dq_{3n}.$$

În plus, în mecanica cuantică, oricărei mărimi F, care poate fi, de pildă, momentul de dipol, energia ș.a.m.d., îi corespunde un operator liniar, notat $\hat{F}$. Valoarea medie a mărimii observabile, F, pentru o stare dată a sistemului caracterizat de funcția de undă ψ, este dată de formula

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau. \tag{4.3}$$

În mecanica cuantică, operatorul energiei se scrie sub forma

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right\} + V. \tag{4.4}$$

Pentru sistemul atomic considerat, funcția de undă satisface ecuația

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \tag{4.5}$$

în care energia totală este constantă în timp.

În cazul general, funcția de undă satisface ecuația lui Schrödinger, în care intră și timpul ca variabilă

$$\hat{H}\psi(q, t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t}. \tag{4.6}$$

Valorile energiei totale, E, care satisfac ecuația (4.5), se numesc valori proprii, iar funcțiile de undă corespunzătoare se numesc funcții proprii. Fiecare funcție de undă proprie caracterizează probabilitatea distribuirii particulelor în configurația considerată pentru o anumită energie dată.

Dacă sistemul atomic este o moleculă, atunci particulele care o alcătuiesc sînt electronii și nucleele. În operatorul energiei sistemului intră energia cinetică a electronilor, energia cinetică a nucleelor și energia potențială, care este determinată de interacțiunile coulombiene dintre electroni și nuclee. Ecuația lui Schrödinger pentru molecule se

poate rezolva numai dacă se fac anumite aproximații. Se presupune, de exemplu, că funcția de undă ψ se poate reprezenta sub formă de produs,

$$\psi = \Phi(q_{el})\chi(q_{nucl}),$$

unde Φ depinde numai de coordonatele electronilor, iar χ, numai de coordonatele nucleelor. Ecuația (4.5) poate fi rezolvată numai pentru funcția de undă Φ, luînd coordonatele nucleelor ca pe niște mărimi constante (parametri). O asemenea presupunere este justificată, deoarece acest fapt rezultă imediat din principiul Franck-Condon. Așa că ecuația (4.5) poate fi înlocuită prin două ecuații, dintre care una conține numai funcția de undă care depinde de coordonatele electronilor $\Phi(q_{el})$

$$\hat{H}\Phi(q_{el}) = E_{el}\Phi(q_{el}), \tag{4.7}$$

iar cealaltă conține funcția de undă ce depinde de coordonatele de vibrație ale nucleelor

$$\hat{H}_{vibr}\chi(q_{vibr}) = E_{vibr}\chi(q_{vibr}). \tag{4.8}$$

Soluția ecuațiilor (4.7) și (4.8) dă funcția de undă a moleculei, de forma

$$\psi = \Phi(q_{el})\,\chi(q_{vibr}), \tag{4.9}$$

iar energia moleculei sub forma

$$E = E_{el} + E_{vibr}. \tag{4.10}$$

Această aproximație se numește aproximația Born-Openheimer și este tratată pe larg în lucrarea [80].

Făcînd această aproximație, atunci cînd se analizează spectrele electronice moleculare, calculele se pot limita la utilizarea funcțiilor de undă pur electronice, adică la determinarea valorilor proprii ale energiei, rezolvînd ecuația (4.7).

Fiecărei valori finite a funcțiilor de undă și, corespunzător lor, valorilor energiei electronice îi corespunde o stare electronică a moleculei. Deci fiecare stare electronică este caracterizată de o valoare bine determinată a energiei și de o expresie dată pentru funcția de undă electronică. Să analizăm, în continuare, unele proprietăți fizice și chimice ale unei molecule ce se găsește într-o anumită stare electronică.

Așa cum s-a arătat mai sus, fiecărei stări electronice îi corespunde o anumită energie electronică, E_{el}, ceea ce înseamnă că nucleele moleculei au o anumită configurație de echilibru. Pentru alte configurații de echilibru există alte valori pentru energia electronică, așa că $E_{el} = E(R)$, R fiind totalitatea coordonatelor nucleelor.

În cazul unei molecule biatomice și în situația în care cele două nuclee se apropie unul de altul ($R \to 0$), apar forțe de interacțiune de atracție și de respingere. În aceste condiții molecula se găsește într-o stare stabilă dacă curba $E(R)$ prezintă un minim (fig. 4.1). Fiecărei stări electronice îi corespunde o anumită dependență a energiei electronice de distanța internucleară.

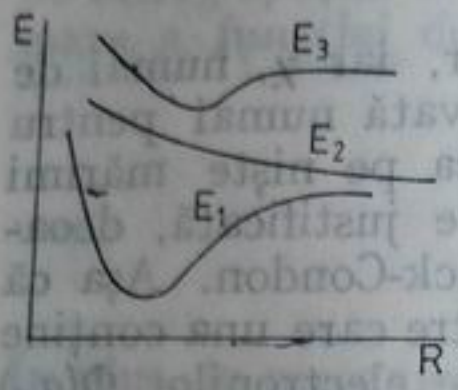


Fig. 4.1. Energia electronică a moleculei biatomice, funcție de distanța dintre nuclee.

O altă mărime caracteristică pentru o stare electronică este gradul de degenerare. Unei singure valori a energiei electronice îi pot corespunde mai multe funcții de undă, adică mai multe stări staționare. Aceste stări se numesc stări degenerate. Numărul de stări care au una și aceeași valoare pentru energie dă gradul de degenerare sau ponderea statistică a nivelului; gradul de degenerare este notat cu g. Dacă, sub acțiunea anumitor forțe, energiile stărilor degenerate devin diferite, atunci se poate vorbi de ridicarea degenerării. Ridicarea degenerării se datorește faptului că energiile stărilor degenerate, cărora le corespund funcții de undă diferite, se modifică diferit sub acțiunea unui cîmp electric sau magnetic exterior, sau a cîmpurilor create de moleculele care înconjoară molecula respectivă. Același efect poate avea și introducerea unui substituent nou în structura moleculei studiate. Acțiunea factorilor enumerați duce la despicarea nivelelor energetice degenerate. Se poate deci spune că gradul de degenerare este egal cu numărul de componente (subnivele) în care se despică nivelul dat, atunci cînd se ridică degenerarea.

O altă caracteristică importantă o constituie timpul de viață al stării electronice. În fiecare stare energetică o moleculă se poate găsi atît timp cît asupra ei nu acționează o radiație electromagnetică, sau nu trece, de la sine, într-o altă stare. Odată cu trecerea sistemului atomic dintr-o stare staționară în alta, se absoarbe sau se emite o cuantă de energie, dată de relația (4.1). Pot avea loc și tranziții neradiative.

Stările metastabile au un timp de viață relativ mare ($t > 10^{-4}$s), iar pentru stările care au un timp de viață mic, t are valoarea cuprinsă între 10^{-9} și 10^{-7} s. Starea fundamentală este totdeauna o stare stabilă, iar timpul de viață a moleculei într-o asemenea stare poate fi considerat infinit de mare.

Proprietățile fizice și chimice, care caracterizează fiecare stare electronică, depind de distribuția norilor electronici din moleculă, adică depind de forma funcției de undă, ψ. Să ne oprim puțin asupra unora dintre aceste proprietăți.

Forma moleculei este determinată de dispunerea atomilor în structura dată, dispunere care depinde de distribuția electronilor în starea

electronică dată. De pildă, în starea fundamentală molecula de acetilenă, $H - C \equiv C - H$, este liniară. Lungimile legăturilor sînt: $r_{C-H} = 1{,}058$ Å și $r_{CC} = 1{,}208$ Å. La trecerea moleculei în prima stare excitată lungimea legăturii $C \equiv C$ se mărește pînă la 1,388 Å, iar unghiul $\widehat{HCC}$ este egal cu 120°, adică molecula devine neliniară, iar legăturile $C - H$ pot fi dispuse în poziții cis sau trans în raport cu legătura triplă CC. În molecula de etilenă, în stare excitată, două grupări CH_2 se rotesc una față de alta pînă cînd planurile determinate de cele două grupări devin reciproc perpendiculare.

Modificările esențiale ale formei moleculelor, atunci cînd ele se află în stări exictate, se produc numai la molecule simple, cu un număr mic de atomi. Aceste modificări se produc atunci cînd prin excitarea unui electron variază mult distribuția densităților electronice în moleculă. La moleculele mari, lucrurile se prezintă altfel. Configurația de echilibru a nucleelor depinde de distribuția densității electronice a tuturor legăturilor atomice și, de regulă, modificarea proprietăților unui singur electron nu schimbă ansamblul general al moleculei.

Totuși la moleculele complexe modificarea distribuției electronice determină o modificare a momentului de dipol. În tabelul 4.1 sînt date valorile momentelor de dipol în starea excitată (μ_e) și în starea fundamentală (μ_g) pentru unele substanțe organice. Datele sînt luate din lucrarea [81].

Tabelul 4.1

Momentele de dipol în starea fundamentală și în starea excitată

	Denumirea substanței	μ_g (Debye)	μ_e (Debye)
1	4-amino-4′-nitrodifenil	6,4	10,0
2	2-amino-7-nitrofluoren	7,0	21,0
3	4-dimetilamino-4′-nitrostilben	7,6	25,0
4	Formaldehidă	2,3	1,2

În ceea ce privește proprietățile chimice ale moleculelor, acestea sînt determinate mai ales de către electronii de valență. În starea fundamentală, acești electroni sînt, de obicei, perechi, iar la apropierea a două molecule energia potențială a acestora crește din cauza respingerii dintre norii electronici. Dacă molecula se găsește în stare excitată și dacă electronii nu mai sînt perechi, atunci oricare altă moleculă, tot cu electronii nepereche, poate să interacționeze cu aceasta. De regulă, electronii excitați ocupă așa-numiții orbitali „afînați" (relaxați).

4.2. Clasificarea tranzițiilor electronice

Tranziția unei molecule dintr-o stare electronică în alta este totdeauna însoțită de o redistribuire a densității electronice. Este deci firească întrebarea: ce modificări din norul electronic sînt răspunzătoare de apariția unei benzi în spectrul electronic de absorbție?

Prima clasificare a benzilor electronice, benzi care se datoresc tranziției moleculei de cercetat dintr-o stare electronică în alta, aparține lui J. Burawoy [82]. S-au produs două tipuri de benzi electronice: benzi K și benzi R, corespunzător grupărilor cromofore K și R. Benzile K sînt caracteristice sistemelor moleculare care au legături conjugate (duble), iar benzile R sînt determinate de prezența în structura moleculelor a unor radicali care conțin, de regulă, perechi de electroni neparticipanți. Influența interacțiunilor moleculare, deci și a solventului, asupra celor două tipuri de benzi este diferită. De exemplu, maximele benzilor de absorbție K se deplasează spre lungimi de undă mari atunci cînd se trece de la un solvent nepolar la unul polar, în timp ce maximele benzilor de absorbție R se deplasează spre lungimi de undă scurte. Influențe diferite au și unii substituenți introduși în structura moleculei. De pildă, introducerea unor substituenți polari provoacă deplasarea benzilor K spre lungimi de undă mari și a benzilor R spre lungimi de undă scurte.

O altă clasificare a tranzițiilor electronice moleculare, clasificare care se folosește și în prezent, a fost dată de R.S. Mulliken [83]. Aceste tranziții electronice sînt determinate de proprietățile stărilor electronice sau de proprietățile electronilor răspunzători de aceste tranziții. Stările pe care le ia în considerare sînt: starea electronică normală, neexcitată, N; stările excitate ale învelișului de valență, Q și V — stări ce corespund cazului în care unul dintre electronii de valență trece într-o stare excitată căreia îi corespunde un nivel energetic de energie mare, deci aparține unui înveliș de valență mai înalt; aceste stări sînt notate cu R. Tranzițiile corespunzătoare sînt: $N \rightarrow V$; $N \rightarrow Q$ și $N \rightarrow R$. Tranziția $N \rightarrow Q$ și $N \rightarrow V$ au loc în limitele aceluiași înveliș electronic de valență, deci numărul cuantic principal al orbitalilor atomici, în timpul tranziției, nu se modifică. Tranzițiile $N \rightarrow V$ corespund tranziției electronului legat, excitat pe un orbital vacant, relaxat. Benzile electronice care corespund acestor tranziții sînt intense. Tranzițiile $N \rightarrow Q$ corespund excitării unor electroni care nu participă la legătură, acești electroni fiind localizați la atomi diferiți. În urma acestor tranziții electronii trec în stări cărora le corespund orbitali liberi, relaxați. Acestor tranziții le corespund benzi electronice mult mai slabe. În sfîrșit, tranzițiile $N \rightarrow R$, care se mai numesc și tranziții Rydberg, au loc cu modificarea

numărului cuantic principal al electronului. Banda electronică discretă, care corespunde acestor tranziții, se termină cu o bandă continuă, bandă ce corespunde procesului de fotoionizare a moleculei. Aceste benzi se găsesc în domeniul ultraviolet îndepărtat și sînt foarte intense.

Dacă sînt separate treptat părțile componente ce intră în structura moleculei, atunci tranzițiile $N \to V$ și $N \to Q$ dispar, deoarece acestea sînt determinate de prezența orbitalilor atomilor legați și relaxați, orbitali care pot exista dacă molecula își menține structura inițială.

O altă clasificare a tranzițiilor electronice moleculare a fost făcută de Kasha [84, 85]. Electronii care participă la formarea legăturilor sînt notați cu σ, π și n. Funcțiile de undă ale electronilor σ sînt simetrice față de axa legăturii și față de planul moleculei, în timp ce funcțiile de undă ale electronilor π sînt antisimetrice față de aceleași elemente. Orbitalii corespunzători legați sînt notați cu σ și π, iar orbitalii de relaxare sînt notați cu σ^* și π^*. Electronii notați cu n nu participă la formarea legăturilor. Acești electroni sînt, de obicei, electronii perechilor neparticipante, ai unor heteroatomi sau electronii învelișurilor interioare, care aparțin unui atom. Dacă se presupune că la o tranziție electronică se schimbă starea unui singur electron, atunci tranzițiile electronice se notează cu ajutorul orbitalilor inițial și final

$$n \to \pi^*, \quad n \to \sigma^*, \quad \pi \to \pi^*, \quad \sigma \to \sigma^*.$$

În realitate, aceste notații ale tranzițiilor electronice sînt valabile numai pentru două grupări atomice între care se realizează o legătură între două nuclee. La moleculele poliatomice lucrurile sînt mult mai complicate. Pentru perechile de electroni neparticipanți ai heteroatomilor trebuie luate în considerare două tipuri de orbitali. Primul tip îl constituie orbitalii σ, care sînt perpendiculari pe distribuțiile spațiale ale electronilor π. Un exemplu este dat în figura 4.2. Al doilea tip de orbitali se referă tot la perechile de electroni neparticipanți, cum ar fi, de pildă, electronii neparticipanți ai azotului din aminele aromatice (fig. 4.3). Acest orbital are caracterul unui orbital π, deoarece este antisimetric față de planul moleculei și poate să interacționeze cu electronii π ai inelului aromatic, electroni ale căror distribuții spațiale sînt perpendiculare pe planul figurii.

Kasha notează electronii care se referă la primul tip de orbitali cu n (de la „nonbonding"), iar pe cei ce se referă la al doilea tip de orbitali cu l (de la expresia „lone-pair").

În cazul moleculelor poliatomice care nu sînt plane nu se poate vorbi despre orbitali π și π^* antisimetrici față de planul moleculei. Pentru această situație se folosesc notațiile a_π și b_π. Cu a_π se notează orbitalii de antilegătură („antibonding"), iar cu b_π se notează orbitalii de legătură („bonding").

Molecula de pirol, care este o moleculă plană, conține electroni *l*. Tranzițiile electronice la care participă aceste legături sînt clasificate în tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, pentru că noțiunea de orbital π își păstrează pro-

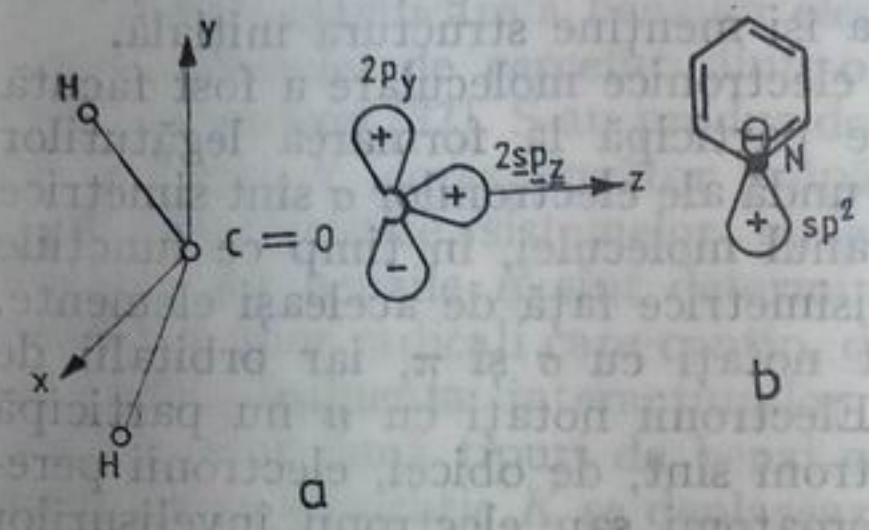


Fig. 4.2. Tipuri de orbitali σ în cazul formaldehidei (a) și piridinei (b).

Fig. 4.3. Dispunerea orbitalilor în cazul anilinei.

prietățile în cazul moleculelor poliatomice plane. Dacă axa orbitalilor *p* se rotește față de planul inelului, atunci tranziția capătă unele proprietăți noi. Asemenea tranziții sînt considerate tranziții $l \rightarrow a_\pi$.

Tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ și $l \rightarrow a_\pi$ au unele caracteristici asemănătoare. Astfel, ambele tranziții nu mai au loc atunci cînd perechea de electroni liberi este neutralizată (protonizată) în solvenți acizi. În plus, ambele benzi electronice, care corespund acestor benzi electronice, se deplasează spre lungimi de undă scurte atunci cînd se trece de la o hidrocarbură la un solvent care este capabil să doneze un proton (adică un solvent care conține o grupare hidroxil). Aceste tranziții se diferențiază însă mult printr-o mărime denumită puterea oscilatorului.

Unul dintre criteriile de atribuire a benzilor electronice diferitelor tranziții $n \rightarrow \pi^*$, $l \rightarrow a_\pi$ și $\pi \rightarrow \pi^*$ îl constituie intensitatea acestor benzi, iar un alt criteriu este influența solventului asupra lor.

La atribuirea unor benzi electronice se vorbește, în literatura de specialitate, despre așa-numita „tranziție cu tranfer intramolecular de sarcină". Această noțiune dă posibilitatea indicării direcției de deplasare a densității electronice atunci cînd are loc tranziția. Dacă într-o moleculă există grupări atomice dintre care una se comportă ca acceptor de electroni (*A*), iar alta ca donor de electroni (*D*) (de exemplu, grupările nitro și amino din molecula de nitroanilină), atunci sub acțiunea unei radiații electromagnetice distribuția densității electronice

se deplasează de la donor către acceptor (adică de la gruparea amino la gruparea nitro).

Dacă există compuși aromatici care conțin mai mulți substituenți, atunci intervine o problemă importantă, aceea de a putea deosebi tranzițiile electronice condiționate de transferul de sarcină de la un substituent la altul, de tranzițiile tipice pentru sistemul de electroni care aparțin nucleului aromatic.

În lucrările teoretice sînt folosite două modele pentru studierea perturbării sistemului electronic aromatic de către substituenții prezenți în moleculă. În cazul unei perturbații slabe, pot fi analizate independent sistemul de nivele ale compusului substituit și sistemul de nivele ale substituenților. Sistemul de nivele ale substituenților este puțin deplasat din cauza prezenței interacțiunilor.

În cazul unor interacțiuni puternice are loc procesul de delocalizare a electronilor, iar molecula substituită capătă un nou sistem de nivele. În această situație nu se mai poate vorbi de un transfer de sarcină (transferul unui electron) de la o grupare atomică la altă grupare atomică. Unele criterii de atribuire a benzilor electronice de absorbție unor tranziții cu transfer intramolecular de sarcină sînt date în lucrările [86] și [87].

Primul criteriu confirmă faptul că la absorbția unei radiații electromagnetice are loc o deplasare proporțională a densității electronice. În aceste condiții, dacă variația momentului de dipol al moleculei este aproximativ egală cu momentul de dipol al tranziției se spune că tranziția dintre două stări electronice este o tranziție cu transfer intramolecular de sarcină. Există deci relația

$$\mu_{ij} \approx |\mu_g - \mu_i|, \tag{4.11}$$

în care μ_g este momentul de dipol al moleculei în starea fundamentală, μ_i — momentul de dipol al moleculei în starea excitată, iar μ_{ij} — momentul de dipol al tranziției.

Al doilea criteriu confirmă faptul că tranziția se produce între două subsisteme cu nivele electronice care interacționează puțin unele cu altele. Dacă se face analogia cu tranzițiile cu transfer intramolecular de sarcină [37], atunci energia tranziției cu transfer intramolecular de sarcină este egală cu diferența dintre energia de ionizare a donorului și energia dată de afinitatea pentru electroni a acceptorului

$$h\nu_{TTS} \approx I_D - E_A \tag{4.12}$$

(ν_{TTS} — frecvența tranziției cu transfer de sarcină).

Tranzițiile cu transfer de sarcină pot fi: tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, cărora le corespunde, de pildă, banda de la lungimi de undă scurte, din spec-

trele electronice ale compușilor carbonilici conjugați, și tranziții $n \rightarrow \pi^*$ și $l \rightarrow a_\pi$, care se întîlnesc în cazul acizilor.

Benzile care corespund tranziției $n \rightarrow \pi^*$ se află în domeniul lungimilor de undă mari, iar benzile care corespund tranziției $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se găsesc în domeniul lungimilor de undă scurte ale spectrului. Energiile ce corespund tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \sigma^*$ sînt aproximativ egale. O schemă aproximativă a dispunerii nivelelor electronice este dată în figura 4.4.

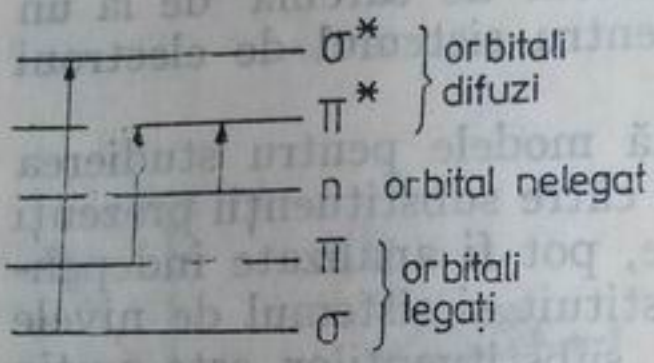


Fig. 4.4. Schema nivelelor σ, π și *n* a învelișului electronic de valență.

Un criteriu important de atribuire a benzilor electronice de absorbție tranziției $n \rightarrow \pi^*$ este deplasarea acestora spre lungimi de undă scurte (deplasare spre „albastru"), atunci cînd se trece de la solvenți nepolari (hidrocarburi parafinice) la solvenți polari (alcool, apă etc.). Cauza acestui efect poate fi micșorarea momentului de dipol al moleculei atunci cînd aceasta trece în stare excitată. Micșorarea momentului de dipol s-ar datora deplasării centrului sarcinilor negative către centrul de greutate al moleculei. Așa se întîmplă cu formaldehidele. Atunci cînd un derivat al formaldehidei este în starea fundamentală, perechea de electroni neparticipanți se găsește la atomul de oxigen. Cînd are loc tranziția $n \rightarrow \pi$, centrul sarcinii acestei perechi se află între atomul de oxigen și atomul de carbon ai grupării carbonilice, fapt care duce la deplasarea densității norului electronic de la oxigen la carbon, ceea ce are ca urmare micșorarea momentului de dipol al moleculei.

O altă cauză care stă la baza deplasării spre „albastru" a benzilor electronice ce aparțin tranziției $n \rightarrow \pi^*$ ar fi formarea unei legături de hidrogen între gruparea hidroxil a solventului și molecula de studiat.

Un criteriu de bază de atribuire a benzilor electronice de absorbție unor tranziții la care participă electronii nelegați îl constituie dispariția acestor benzi atunci cînd molecula de studiat captează protoni în medii acide.

4.3. Metode de explicare a spectrelor electronice. Metoda orbitalilor moleculari

Pozițiile benzilor electronice de absorbție precum și intensitățile lor pot fi evaluate pe baza unor metode aproximative de calcul a structurii electronice a moleculelor. Toate aceste metode se bazează pe rezolvarea ecuației lui Schrödinger. Una dintre metodele de rezolvare

a ecuației ondulatorii este metoda orbitalilor moleculari, orbitali care se obțin din combinații liniare ale orbitalilor atomici (LCAO-MO) [88].

Pentru o stare dată, funcția de undă electronică a moleculei este egală cu produsul dintre funcțiile de undă ale fiecărui electron în parte (al fiecărui orbital)

$$\psi_e = \psi_a^{(1)} \cdot \psi_b^{(2)} \cdot \ldots \cdot \psi_k^{(n)} \tag{4.13}$$

unde $\psi_k^{(n)}$ este funcția de undă a electronului de ordin k, funcție ce depinde numai de coordonatele spațiale ale unui singur electron.

Funcția de undă a orbitalului molecular, ψ, funcție ce corespunde tot unui singur electron, se scrie ca o combinație liniară a orbitalilor atomici, φ, sub forma

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + \ldots + C_n\varphi_n = \sum_{i=1}^{n} C_i\varphi_i, \tag{4.14}$$

în care n este numărul orbitalilor atomici. Orbitalul atomic φ_i este reprezentat de funcția de undă a electronului de ordinul i, care se află în cîmpul unui singur nucleu. În același timp, cu ajutorul orbitalilor φ_i și φ_j se pot afla densitățile de probabilitate ca electronii de ordinul i și j să se găsească în anumite locuri în spațiu. Densitatea de probabilitate ca cei doi electroni să se găsească într-un volum dat din spațiu este dată de produsul $\varphi_i\varphi_j$. Dacă norii electronici nu se suprapun în nici un loc din spațiu, atunci densitatea de probabilitate este egală cu zero, iar analitic afirmația de mai sus se exprimă prin expresia

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i\varphi_j d\tau = 0, \tag{4.15}$$

în care $d\tau$ este elementul de volum. De fapt, dacă se ține cont de natura ondulatorie a electronului, atunci trebuie să se presupună că integrala (4.15), extinsă asupra întregului spațiu, este diferită de zero. În cazul de față se neglijează ultima aserțiune și se consideră electronul localizat numai pe un orbital atomic bine determinat.

Metoda orbitalilor moleculari neglijează și interacțiunile dintre orbitalii π și σ din interiorul moleculei, deși între electronii π și σ există o respingere coulombiană, de exemplu, ceea ce duce la o schimbare reciprocă a densității lor, adică apare fenomenul de polarizare.

Ecuația lui Schrödinger, sub forma sa cea mai generală, este dată de relația

$$H\psi = E\psi, \tag{4.16}$$

unde hamiltonianul H are o expresie complicată pentru un sistem compus din mai multe particule. De pildă, pentru un sistem atomic care

conține mai mulți electroni, hamiltonianul $H(i)$ pentru electronul π de ordinul i poate fi scris sub forma

$$H(i) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) + U_{nucleu}(i) + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{e^2 \varphi_j^2(i)}{r_{ij}} \, d\tau_j$$

în care $U_{nucleu}(i)$ reprezintă operatorul energiei potențiale pentru electronul de ordinul i în cîmpul „restului" moleculei, care este compusă din nuclee, din electroni interiori și electroni σ. De fapt acest termen dă suma energiilor potențiale de atracție de către nuclee și suma energiilor de respingere de către electronii interiori și electronii σ. Ultimul termen reprezintă energia potențială de respingere dintre electronul π de restul electronilor π. De aceea, pentru hamiltonian se ia un operator ordinul i și simplu, care reprezintă energia unui singur electron.

Dacă se înmulțesc ambele părți ale ecuației (4.16) cu ψ se obține

$$\psi H \psi = E\psi^2. \tag{4.17}$$

Integrînd relația (4.17), pe tot spațiul,

$$\int \psi H \psi \, d\tau = E \int \psi^2 \, d\tau, \tag{4.18}$$

se găsește expresia energiei totale, E, sub forma

$$E = \frac{\int \psi H \psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau}. \tag{4.19}$$

Rezolvarea aproximativă a ecuației (4.16) are la bază metoda variațională, care constă în faptul că valorile proprii ale energiei, valori ce corespund funcțiilor de undă adevărate, sînt minime în comparație cu valorile obținute pentru funcțiile de undă aproximative.

În fond, aici este vorba de a găsi valorile unor parametri ce caracterizează un sistem fizic format dintr-un număr foarte mare de particule. Pentru a putea rezolva o asemenea problemă, de obicei se fac unele ipoteze simplificatoare. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice trebuie stabilite niște criterii care să permită alegerea unor parametri corespunzători pentru a obține o funcție de undă ψ', care să se apropie cît mai mult de una dintre valorile proprii ale funcției de undă ψ, din ecuația (4.16). Alegerea funcției de undă ψ' depinde, în mare măsură, de intuiția cercetătorului, de experiența acestuia precum și de informațiile pe care le deține din studierea datelor experimentale.

Totuși, alegerea arbitrară a parametrilor ce determină funcția de undă ψ' trebuie să se facă în așa fel încît să fie satisfăcută teorema variațională, enunțată astfel: valoarea care s-ar obține pentru hamiltonianul H, pentru cea mai bună alegere a funcției de undă ψ', nu trebuie să fie mai mică decît valoarea energiei proprii, E_0, în starea inferioară (cea mai de jos), valoare care se obține cînd se folosește hamiltonianul inițial. Aceste valori minime se pot obține modificînd parametrii orbitalilor atomici din expresia (4.14).

Să calculăm, de pildă, stările electronice ale electronilor π din molecula de etilenă, care are formula chimică $H_2C = CH_2$. Se iau deci în discuție orbitalii atomilor de hidrogen și de carbon. Atomul de hidrogen are orbitalul s, iar atomul de carbon orbitalii s și p.

Mai întîi dăm o trecere în revistă mai detaliată a orbitalilor atomului de carbon. Orbitalului s îi corespunde cea mai mică energie, iar orbitalul însuși are simetrie sferică. Distribuția de sarcină depinde numai de distanța r față de nucleu. Atomul de carbon are trei orbitali atomici p, dispuși după cele trei axe de coordonate: p_x, p_y, p_z. Acești orbitali sînt echivalenți, lor corespunzîndu-le aceleași valori ale energiei; există deci o degenerare de ordinul trei. Fiecare orbital p poate fi reprezentat ca o halteră simetrică, cu funcții de undă de semn opus (fig. 4.5). Conform principiului lui Pauli (doi electroni nu pot avea toate numerele cuantice identice), dacă doi electroni au funcțiile de undă orbitale aceleași, dar se deosebesc prin valoarea spinului, electronii se consideră asemenea (pereche). În conformitate cu regula lui Hund, pe același orbital nu se pot afla mai mulți electroni, iar dacă totuși doi electroni ocupă orbitali echivalenți, atunci orbitalului cu energia mai mică îi va corespunde o dispunere paralelă a spinilor celor doi electroni.

Pentru explicarea faptului că atomul de carbon este tetravalent, Slater propune următoarea configurație electronică: $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. În cazul în care atomul de carbon este legat printr-o legătură dublă, orbitalii $2s$, $2p_x$ și $2p_y$ sînt dispuși în același plan, iar axele de simetrie ale lor formează un unghi de 120°. Acești orbitali participă la formarea legăturilor σ. Al patrulea orbital, $2p_z$, este perpendicular pe planul determinat de primii trei. Suprapunerea acestor orbitali în molecula de etilenă duce la formarea legăturilor π.

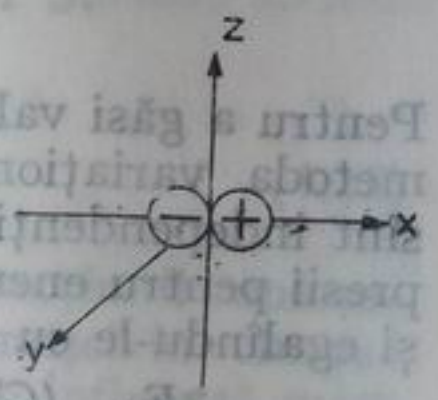


Fig. 4.5. Distribuția de sarcină a orbitalului p_x.

În cazul cel mai simplu, orbitalul molecular, ψ, al etilenei poate fi reprezentat ca o combinație liniară între doi orbitali atomici, $2p_z$, cărora le corespund funcțiile de undă φ_1 și φ_2. În acest caz,

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 \qquad (4.20)$$

Introducînd valoarea acestei funcții în (4.19), se obține

$$E = \frac{\int (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2)\, H(C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2)\, d\tau}{\int (C_1^2\varphi_1^2 + 2C_1C_2\varphi_1\varphi_2 + C_2^2\varphi_2^2)\, d\tau} =$$

$$= \frac{\int (C_1^2\varphi_1 H\varphi_1 + C_1C_2\varphi_1 H\varphi_2 + C_1C_2\varphi_2 H\varphi_1 + C_2^2\varphi_2 H\varphi_2)\, d\tau}{\int (C_1^2\varphi_1^2 + 2C_1C_2\varphi_1\varphi_2 + C_2^2\varphi_2^2)\, d\tau}. \quad (4.21)$$

Operatorul H posedă asemenea proprietăți, încît este satisfăcută egalitatea

$$\int \varphi_1 H\varphi_2\, d\tau = \int \varphi_2 H\varphi_1\, d\tau. \quad (4.22)$$

Pentru facilitarea calculului ce urmează, se fac următoarele notații

$$H_{11} = \int \varphi_1 H\varphi_1\, d\tau; \quad H_{12} = \int \varphi_1 H\varphi_2\, d\tau = H_{21} = \int \varphi_2 H\varphi_1\, d\tau;$$

$$H_{22} = \int \varphi_2 H\varphi_2\, d\tau; \quad S_{11} = \int \varphi_1^2\, d\tau; \quad S_{12} = \int \varphi_1\varphi_2\, d\tau;$$

$$S_{22} = \int \varphi_2^2\, d\tau.$$

În acest caz expresia energiei devine

$$E = \frac{C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2H_{22}}{C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22}}. \quad (4.23)$$

Pentru a găsi valoarea minimă a energiei E, este necesar să se utilizeze metoda variațională. Se face presupunerea că parametrii C_1 și C_2 sînt independenți unul de altul. În aceste condiții se pot găsi două expresii pentru energia minimă, făcînd derivatele parțiale $\partial E/\partial C_1$, $\partial E/\partial C_2$ și egalîndu-le cu zero

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{(C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22})(2C_1H_{11} + 2C_2H_{12})}{(C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22})^2} -$$

$$- \frac{(C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2H_{22})(2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})}{(C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22})^2} = 0;$$

$$2C_1H_{11} + 2C_2H_{12} = \frac{C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2H_{22}}{C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22}}(2C_1S_{11} + 2C_1S_{12}),$$

sau încă

$$C_1H_{11} + C_2H_{12} = E(C_1S_{11} + C_2S_{12}),$$

de unde

$$C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0. \tag{4.24}$$

Dacă se face derivata parțială a energiei în raport cu C_2, $\partial E/\partial C_2$, în mod analog se obține

$$C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0. \tag{4.25}$$

Pentru determinarea valorilor E trebuie scris determinantul

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \tag{4.26}$$

În cazul general, în care

$$\psi = \Sigma C_i \varphi_i,$$

rezultă

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \dots H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \dots H_{2n} - S_{2n}E \\ H_{31} - S_{31}E & H_{32} - S_{32}E \dots H_{3n} - S_{3n}E \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E \dots H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \tag{4.27}$$

Așadar, trebuie determinate valorile integralelor H și S.

Integrala coulombiană, α, este dată de expresia

$$H_{ii} = \int \varphi_i H \varphi_i \, d\tau = \alpha_i. \tag{4.28}$$

Integralele de acest tip reprezintă energia datorată interacțiunii coulombiene a electronului, care are funcția de undă φ_i și se mișcă în cîmpul nucleului de ordinul i. Se admite că celelalte nuclee au o influență mică asupra valorii integralei coulombiene.

Integrala de rezonanță, β, este dată de expresia

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j \, d\tau = \beta_{ij}, \tag{4.29}$$

impunînd condiția ca atomii i și j să fie neapărat vecini. Cu ajutorul acestei integrale se poate calcula energia electronului care se mișcă

în cîmpul atomilor i și j, energie care depinde de tipul atomilor și de caracterul și lungimea legăturii ij.

În metoda mai simplă, a lui Hückel, toate valorile β_{ij}, pentru care atomii i și j nu sînt vecini, sînt egale cu zero.

Integrala de suprapunere, S_{ij}, se scrie, în cazul general, sub forma

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j \, d\tau. \tag{4.30}$$

Dacă $i = j$, atunci, din condiția de normare a orbitalilor atomici, rezultă

$$S_{ii} = \int \varphi_i \varphi_j \, d\tau = \int \varphi_i^2 \, d\tau = 1. \tag{4.31}$$

Dacă $i \neq j$, atunci integralele S_{ij} exprimă gradul de suprapunere a orbitalilor atomici. Dacă o asemenea suprapunere nu există, atunci

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j \, d\tau = 0. \tag{4.32}$$

Orbitalii care nu se suprapun, cum sînt cei de mai sus, se numesc orbitali ortogonali. Dacă în unele situații $S_{ij} \neq 0$, atunci, din valoarea integralei, se poate determina gradul de neortogonalitate a orbitalilor (abatere de la ortogonalitate a orbitalilor). Dacă distanțele sînt mari, atunci funcțiile de undă atomice, φ, sînt izolate spațial; și acestea sînt funcții ortogonale. În metoda ICAO-MO se face o aproximație grosieră, admițînd că toate integralele de suprapunere, $S_{ij} = 0$, pentru $i \neq j$.

Dacă se face uz de notațiile (4.28)—(4.30), atunci se poate obține pentru determinantul (4.27) o expresie mult mai simplă. În cazul moleculei de etilenă,

$$H_{11} = \alpha_1; \quad H_{22} = \alpha_2; \quad H_{12} = \beta; \quad S_{11} = S_{22} = 1; \quad S_{12} = 0. \tag{4.34}$$

Înlocuind aceste valori în determinantul (4.26), se obține

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0. \tag{4.35}$$

În cazul etilenei sînt luați în considerare doi atomi identici de carbon, așa că $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$. Prin urmare,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \tag{4.36}$$

În continuare se face următorul artificiu de calcul: se împart toți termenii la β și se introduce notația $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$. Se obține

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0,$$

$$x^2 - 1 = 0, \quad x = \pm 1. \tag{4.37}$$

Pentru stările electronice ale moleculei de etilenă, stări determinate de electronii π, există două valori posibile pentru energia E, adică două nivele energetice

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad E_2 = \alpha - \beta. \tag{4.38}$$

Să determinăm, în continuare, funcțiile de undă care corespund fiecărui nivel energetic și să stabilim distribuția electronilor. Folosind soluțiile (4.38) se retranscriu ecuațiile (4.24) și (4.25) pentru etilenă, sub forma

$$C_1(\alpha - E) + C_2\beta = 0, \tag{4.39}$$

$$C_1\beta + C_2(\alpha - E) = 0. \tag{4.40}$$

Din relația (4.39) se obține

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{\beta}{\alpha - E};$$

luînd în considerare prima soluție,

$$E_1 = \alpha + \beta,$$

se găsește

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{\beta}{-\beta} = 1. \tag{4.41}$$

În aceste condiții, pentru nivelul de energie $E_1 = \alpha + \beta$, funcția de undă a orbitalului molecular corespunzător este de forma

$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 \tag{4.42}$$

deoarece

$$C_1 = C_2 = 1.$$

În continuare se verifică dacă această funcție de undă este normată sau nu. Se pornește de la integrala de probabilitate

$$\int \psi_1^2 \, d\tau = \int (\varphi_1 + \varphi_2)^2 \, d\tau = \int \varphi_1^2 \, d\tau + 2\int \varphi_1 \varphi_2 \, d\tau + \int \varphi_2^2 \, d\tau. \quad (4.43)$$

Dacă se ține cont de ortogonalitate, atunci $\varphi_1 \varphi_2 d\tau = 0$; utilizînd și condițiile de normare pentru funcțiile de undă atomice,

$$\int \varphi_1^2 \, d\tau = \int \varphi_2^2 \, d\tau = 1, \quad (4.44)$$

se obține

$$\int \psi_1^2 \, d\tau = 2,$$

adică funcția de undă ψ a orbitalului molecular nu este normată.

În cazul general, o serie de funcții de undă de forma

$$\psi = \Sigma C_i \varphi_i$$

se pot norma cu ajutorul factorului de normare

$$N = \frac{1}{\sqrt{\Sigma C_i^2}}.$$

Pentru molecula de etilenă acest factor devine

$$N = \frac{1}{\sqrt{1^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Așa că pentru nivelul de energie $E_1 = \alpha + \beta$ există funcția de undă a orbitalului molecular de forma

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2). \quad (4.45)$$

Pentru nivelul de energie $E_2 = \alpha - \beta$ se obține expresia

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (4.46)$$

În concordanță cu principiul lui Pauli, același nivel energetic poate fi ocupat de doi electroni, dar aceștia au spinii de semn contrar,

Întrucît fiecare dintre cei doi electroni are aceeași energie, $E_1 = \alpha + \beta$, înseamnă că starea electronică inferioară a sistemului de electroni π are energia egală cu

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta).$$

Orbitalul cu energia $E_2 = \alpha - \beta$ nu este completat. Schema nivelelor energetice ale electronilor π ai moleculei de etilenă poate fi deci reprezentată sub forma din figura 4.6.

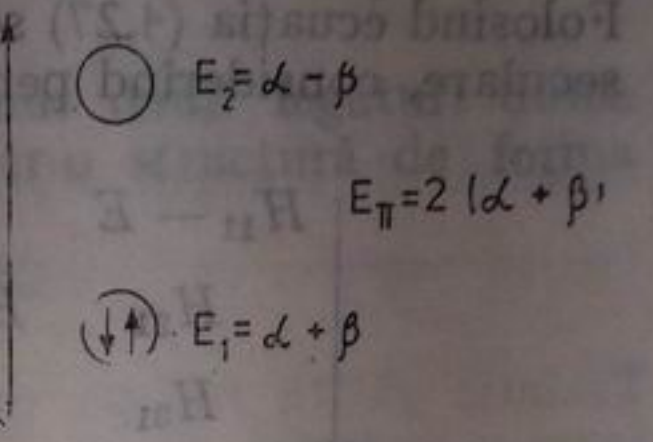


Fig. 4.6. Schema nivelelor energetice ale electronilor π din molecula de etilenă.

Funcția de undă φ a orbitalului $2p_z$ a carbonului din molecula de etilenă are nodul într-un plan perpendicular pe axa orbitalului care trece prin nuclee. Această funcție de undă își schimbă semnul la trecerea dintr-o parte în alta. Distribuția semnelor funcției φ în molecula de etilenă, pentru nivelele de energie E_1 și E_2 este dată în schema din figura 4.7.

Orbitalul cu energia E_1 este un orbital legat, iar orbitalul cu energia E_2 este un orbital difuz. Pentru ca electronul să treacă de pe primul orbital pe al doilea, trebuie consumată o anumită cantitate de energie, iar drept rezultat molecula trece într-o stare electronică excitată.

Folosind metoda orbitalilor moleculari (ICAO-MO) se poate calcula o serie de parametri foarte importanți ai moleculelor, cum ar fi: energia de delocalizare, distribuția densității de sarcină, ordinul legăturilor, indicele valenței libere. Să calculăm toți acești parametri, luînd drept

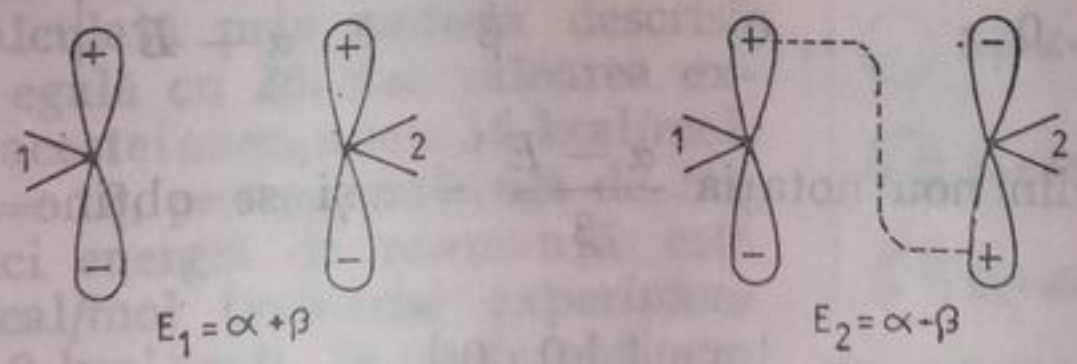
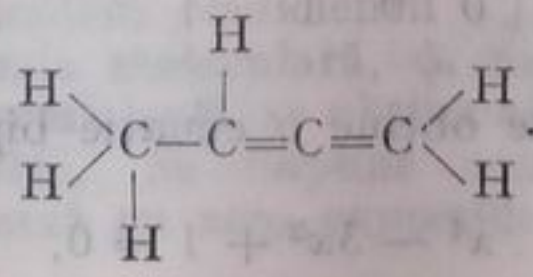


Fig. 4.7. Semnele funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici în molecula de etilenă.

exemplu molecula de butadienă. Formula structurală a butadienei este de forma



Este deci posibilă suprapunerea a patru orbitali $2p_z$, care, împreună, formează norul electronilor π ai moleculei. Prin urmare, funcția de undă a orbitalului molecular, ψ, poate fi luată sub forma

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4. \tag{4.48}$$

Folosind ecuația (4.27) se poate scrie determinantul sistemului de ecuații seculare, considerînd pentru aceasta $S_{ii} = 1$ și $S_{ij} = 0$, sub forma

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E \end{vmatrix} = 0. \tag{4.49}$$

Notăm termenii diagonali, H_{ii} cu α, iar termenii nediagonali, pentru atomii vecini, H_{ij}, cu β. Toți ceilalți termeni nediagonali (cu atomi nevecini) sînt egali cu zero. În aceste condiții, determinantul se scrie sub forma

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0. \tag{4.50}$$

Se introduce din nou notația $\dfrac{\alpha - E}{\beta} = x$ și se obține determinantul

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \tag{4.51}$$

Calculînd determinantul se obține o ecuație bipătratică

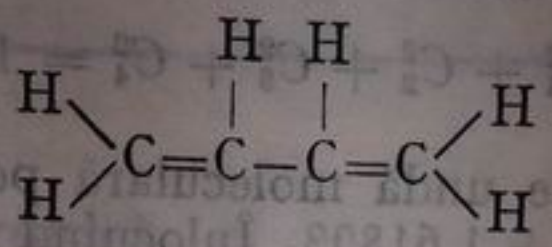
$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0, \tag{4.52}$$

de unde

$$x = \pm\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}} = \pm 1{,}6180\,;\ \pm 0{,}6180.$$

Energia celor patru electroni π este egală cu $E_\pi = 4\alpha + 4{,}4720\beta$. Calculînd valorile energiei, E, se obține distribuția electronilor pe nivelele de energie (fig. 4.8).

Dacă molecula de butadienă ar fi conținut două legături duble separate una de alta, cum ar fi, de pildă, într-o structură de forma



atunci energia totală a electronilor π ar fi egală cu $E_\pi = 4(\alpha + \beta)$ așa cum, dealtfel, a fost demonstrat pentru molecula de etilenă, în care există o singură legătură dublă. Diferența dintre energia reală a electronilor π și cea calculată prin adunarea energiilor ce corespund la două legături duble izolate una față de alta,

$$\Delta E_\pi = (4\alpha + 4{,}4720\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0{,}472\beta, \qquad (4.53)$$

reprezintă însăși energia de delocalizare sau energia de rezonanță a moleculei de butadienă. S-au avut în vedere cele două structuri moleculare.

Energia de rezonanță pentru molecula de benzen, calculată prin metoda descrisă mai sus, este egală cu 2β, iar valoarea experimentală a acestei energii este 36 kcal/mol. Dacă se ia $\beta = 18$, pentru molecula de butadienă, atunci energia de rezonanță este $\Delta E_\pi = 8{,}5$ kcal/mol (valoarea experimentală este de 3,0 kcal/mol). Se poate obține o concordanță mult mai bună între datele experimentale și cele teoretice, dacă se ia o valoare mai exactă pentru integrala β în funcție de lungimea legăturilor.

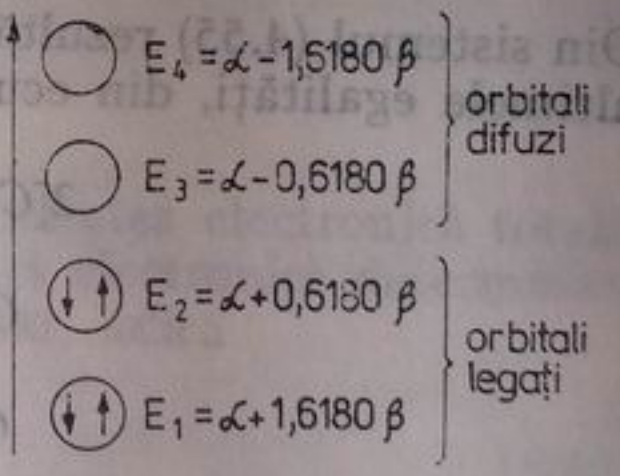


Fig. 4.8. Distribuția electronilor pe nivelele de energie. Energia celor patru electroni π este egală cu $E_\pi = 4\alpha + 4{,}4720\,\beta$.

În continuare, calculăm coeficientii C_n, care intră în ecuația ce definește funcția de undă moleculară, ψ. Sistemul de ecuații, necesar pentru găsirea acestor coeficienți, se obține efectuînd derivatele parțiale $\partial E/\partial C_1$, $\partial E/\partial C_2$, ..., $\partial E/\partial C_n$. Se impune condiția ca energia să fie minimă, adică se egalează cu zero expresiile derivatelor parțiale obți-

nute. În cazul moleculei de butadienă se obține următorul sistem de ecuații

$$\begin{aligned} C_1(\alpha - E) + C_2\beta &= 0, \\ C_1\beta + C_2(\alpha - E) + C_3\beta &= 0, \\ C_2\beta + C_3(\alpha - E) + C_4\beta &= 0, \\ C_3\beta + C_4(\alpha - E) &= 0. \end{aligned} \tag{4.54}$$

Condiția de normare cere ca

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1.$$

Trebuie găsită funcția de undă moleculară pentru cea mai mică valoare a energiei, $E_1 = \alpha + 1{,}6180\beta$. Înlocuind această valoare în sistemul de ecuații (4.54), se obține

$$\begin{aligned} C_2 &= 1{,}618C_1, \\ C_1 + C_3 &= 1{,}618C_2, \\ C_2 + C_4 &= 1{,}618C_3, \\ C_3 &= 1{,}618C_4. \end{aligned} \tag{4.55}$$

Din sistemul (4.55) rezultă imediat $C_1 = C_4$ și $C_2 = C_3$. Avînd în vedere ultimele egalități, din ecuația de normare rezultă

$$\begin{aligned} 2[C_1^2 + (1{,}618)^2C_1^2] &= 1, \\ C_1 = C_4 &= 0{,}3717, \\ C_2 = C_3 &= 0{,}6015. \end{aligned} \tag{4.56}$$

Prin urmare, funcția de undă moleculară, ψ, cu energia cea mai mică, E_1, se poate scrie sub forma

$$\psi_1 = 0{,}3717\varphi_1 + 0{,}6015\varphi_2 + 0{,}6015\varphi_3 + 0{,}3717\varphi_4.$$

În continuare, se rezolvă sistemul (4.54) pentru celelalte valori ale energiei și se determină, astfel, valorile coeficienților celorlalți trei orbitali moleculari ai moleculei de butadienă. Rezultatele acestor calcule sînt date în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

Funcțiile de undă ale orbitalilor moleculari determinați de structura electronilor π ai moleculei de butadienă

Energia, E_i	MO φ_i
$E_1 = \alpha + 1{,}6180\ \beta$	$\psi_1 = 0{,}3717\ \varphi_1 + 0{,}6015\ \varphi_2 + 0{,}6015\ \varphi_3 + 0{,}3717\ \varphi_4$
$E_2 = \alpha + 0{,}6180\ \beta$	$\psi_2 = 0{,}6015\ \varphi_1 + 0{,}3717\ \varphi_2 - 0{,}3717\ \varphi_3 - 0{,}6015\ \varphi_4$
$E_3 = \alpha - 0{,}6180\ \beta$	$\psi_3 = 0{,}6015\ \varphi_1 - 0{,}3717\ \varphi_2 - 0{,}3717\ \varphi_3 + 0{,}6015\ \varphi_4$
$E_4 = \alpha - 1{,}6180\ \beta$	$\psi_4 = 0{,}3717\ \varphi_1 - 0{,}6015\ \varphi_2 + 0{,}6015\ \varphi_3 - 0{,}3717\ \varphi_4$

4.4. Densitatea electronică, q_i

În metoda simplă a orbitalilor moleculari, mărimea C_i^2 are un sens fizic bine determinat, și anume, are sensul unei probabilități, care arată că electronul de pe orbitalul molecular, ψ, este legat de orbitalul atomic, φ_i. În acest caz,

$$\int C_i^2 \varphi_i^2 \, d\tau = C_i^2 \int \varphi_i^2 \, d\tau, \tag{4.57}$$

iar dacă se ține cont că

$$\int \varphi_i^2 \, d\tau = 1,$$

atunci expresia (4.57) devine egală cu C_i^2. Densitatea electronică totală, q_i, a unui atom este egală cu suma densităților electronice determinate de fiecare electron pe fiecare orbital molecular, adică

$$q_i = \sum_{i=1}^{n} N_i C_i^2, \tag{4.58}$$

unde N_i reprezintă numărul de electroni care ocupă orbitalul molecular ψ_n, iar C_i este un coeficient pentru orbitalul atomic, φ_i, care face parte din combinația liniară ce determină orbitalul molecular ψ_n.

În sisteme moleculare conjugate, electronii π nu sînt localizați în apropierea unui atom oarecare sau a unei legături atomice, ci se află în cîmpul întregii configurații nucleare a moleculei. Din acest motiv are sens să se vorbească numai de probabilitatea ca un electron să se afle într-un anumit domeniu al moleculei.

În cazul moleculei de butadienă, orbitalii moleculari ψ_1 și ψ_2 sînt ocupați, fiecare, de cîte doi electroni. Există deci următoarele densități electronice

$$q_1 = q_2 = (NC_1^2)\psi_1 + (NC_2^2)\psi_2 = 2(0{,}3717)^2 + 2(0{,}6015)^2 = 1{,}000 \quad (4.59)$$

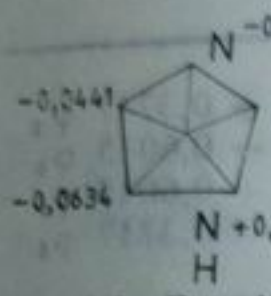


Fig. 4.9. Densitățile de sarcină efectivă în molecula de imidazol.

și

$$q_3 = q_4 = 2(0{,}6015)^2 + 2(0{,}3717)^2 = 1{,}000. \quad (4.60)$$

Nucleul atomic fiind încărcat pozitiv, dacă se analizează restul nucleului împreună cu electronii σ, dar fără a lua în considerare electronul π, atunci sarcina electrică este egală cu $+e$. În aceste condiții densitatea de sarcină electrică efectivă a unui atom este egală cu

$$Q_i = 1{,}000 - q_i. \quad (4.61)$$

Pentru butadienă densitatea de sarcină electrică efectivă este egală cu zero. Aceeași valoare se găsește pentru foarte multe hidrocarburi aromatice, printre care și pentru benzen. Pentru molecule care conțin heteroatomi, distribuția sarcinilor pe atomi este alta. Ca exemplu, în figura 4.9 sînt date densitățile de sarcină electrică efectivă pentru electronii π, din molecula de imidazină. Momentul de dipol al acestei molecule, calculat pe baza acestor densități este egal cu 3,40 D (față de 3,99 D, obținut pe cale experimentală).

4.5. Ordinul legăturilor atomice

Această noțiune a fost introdusă de Coulson [89], iar în acest paragraf va fi dedusă folosindu-se metoda orbitalilor moleculari. Conform metodei orbitalilor moleculari, ordinul unei legături este egal cu suma contribuțiilor la legătura considerată a fiecărui orbital molecular ocupat. Menționăm că pentru simplificarea problemei nu se iau în considerație legăturile formate cu ajutorul electronilor σ. Ordinul legăturii va fi deci determinat numai de electronii π. Așadar, această mărime ar fi mai corect să se numească ordinul legăturii π.

Dacă există un sistem conjugat, format din n atomi, atunci orbitalul molecular de ordinul i (respectiv funcția de undă) poate fi scris sub forma

$$\psi_i = C_{i1}\varphi_1 + C_{i2}\varphi_2 + \ldots + C_{in}\varphi_n. \quad (4.62)$$

Un electron de pe orbitalul molecular de ordinul i participă la legătura ce se formează între atomii r și s cu o contribuție $p_{rs}^{(i)}$, definită de relația

$$p_{rs}^{(i)} = C_{ir}C_{is}, \tag{4.63}$$

în care C_{ir} și C_{is} sînt coeficienții orbitalilor atomici. Relația (4.63) este valabilă pentru doi atomi, r și s, vecini. Pentru doi atomi, r și s, nevecini, desigur,

$$p_{rs}^{(i)} = 0,$$

aceasta rezultînd direct din condiția de ortogonalitate.

În acest fel, ordinul total al legăturii este dat de relația

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^{m} NC_{ir}C_{is}, \tag{4.64}$$

în care N reprezintă numărul de electroni de pe orbitalul molecular dat (ocupat), iar m este numărul orbitalului molecular superior. De multe ori se face presupunerea că fiecare orbital molecular de la ψ_1 la ψ_m este ocupat de doi electroni.

Mărimea $p_{rs}^{(i)}$ se referă doar la orbitalul molecular de ordinul i și se numește ordinul legăturii parțiale. De fapt, în expresia (4.64) N poate lua numai valorile 0, 1 și 2.

Dacă se ia în considerare și legătura ordinară, determinată de electronii σ, atunci ordinul total al legăturii, P_{rs}, va fi dat de relația

$$P_{rs} = 1 + p_{rs}. \tag{4.65}$$

Sensul fizic al modului de determinare a ordinului legăturii se poate afla făcînd următorul raționament. Dacă norii electronici ai atomilor r și s se suprapun suficient de mult, atunci între acești atomi se formează o legătură puternică. Această condiție este îndeplinită cînd coeficienții orbitalilor atomici, φ_r și φ_s, sînt mari. Produsul coeficienților C_{ir} și C_{is} în ecuația pentru orbitalul molecular ψ poate servi drept măsură a tăriei legăturii, formată cu participarea electronilor orbitalului ψ_i.

În cadrul unui exemplu numeric de calcul al ordinului legăturii ne referim tot la molecula de butadienă. Pentru atomii de carbon se admite următoarea ordine

$$\underset{1}{H_2C} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{CH_2}$$

Cantitățile $p_{rs}^{(i)} = C_{ir} \cdot C_{is}$ pot fi calculate ușor, folosind coeficienții

dați în tabelul 4.2. Astfel, pentru orbitalul molecular ψ_1 se găsesc următoarele ordine ale legăturilor

$$\begin{aligned} p_{12}^{(1)} &= C_{11} \cdot C_{12} = 0{,}3717 \cdot 0{,}6015 = 0{,}224, \\ p_{23}^{(1)} &= C_{12} \cdot C_{13} = 0{,}6015 \cdot 0{,}6015 = 0{,}362, \\ p_{34}^{(1)} &= C_{13} \cdot C_{14} = 0{,}6015 \cdot 0{,}3717 = 0{,}224. \end{aligned} \tag{4.66}$$

Se observă că $p_{23}^{(1)} > p_{12}^{(1)} = p_{34}^{(1)} > 0$. Acest fapt arată că electronii care se găsesc pe orbitalul molecular ψ_1 întăresc într-o măsură mai mare legătura centrală din molecula de butadienă. Să analizăm, prin urmare, și contribuția electronilor π, care ocupă orbitalul molecular ψ_2, la întărirea diferitelor legături. Aplicînd din nou relația (4.63), rezultă

$$\begin{aligned} p_{12}^{(2)} &= C_{21} \cdot C_{22} = 0{,}6015 \cdot 0{,}3717 = 0{,}224, \\ p_{23}^{(2)} &= C_{22} \cdot C_{23} = 0{,}3717 \cdot (-0{,}3717) = -0{,}138, \\ p_{34}^{(2)} &= C_{23} \cdot C_{24} = (-0{,}3717) \cdot (-0\ {,}6015) = 0{,}224. \end{aligned} \tag{4.67}$$

Se remarcă deci că $p_{12}^{(2)} = p_{34}^{(2)} > p_{23}^{(2)}$ și, întrucît mărimea $p_{23}^{(2)}$ este negativă, rezultă că orbitalul molecular ψ_2 poate fi luat drept un orbital relaxat în raport cu legătura atomică centrală. Totuși, ordinul total al legăturii pentru orbitalul molecular ψ_2 este

$$p_{12}^{(2)} + p_{13}^{(2)} + p_{34}^{(2)} > 0, \tag{4.68}$$

ceea ce înseamnă că avem de a face cu un orbital legat.

Ordinul total al legăturii π, p_{12}, se determină cu ajutorul relațiilor (4.66) și (4.67)

$$p_{12} = 2p_{12}^{(1)} + 2p_{12}^{(2)} = 0{,}894 = p_{34}. \tag{4.69}$$

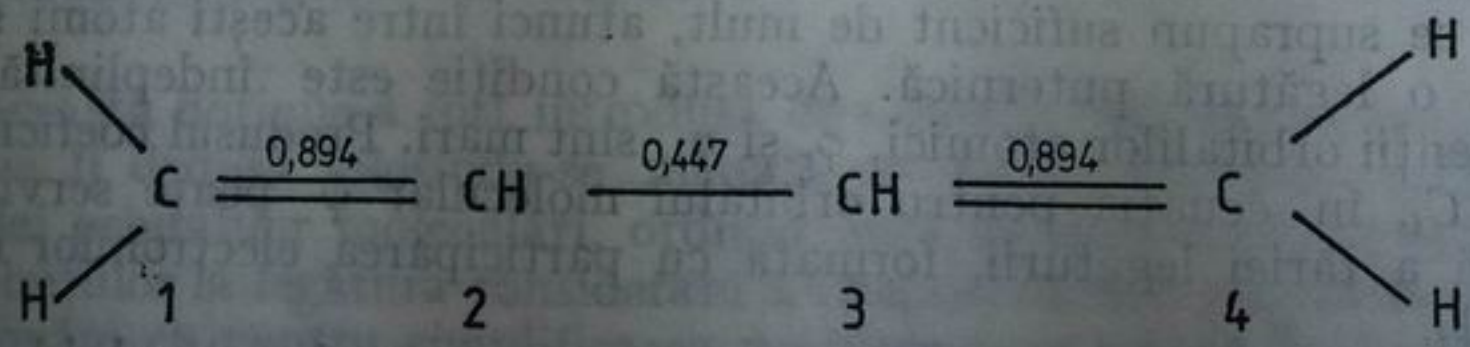


Fig. 4.10. Ordinele legăturilor π în molecula de butadienă.

Cifra 2 (dublarea) indică faptul că fiecare orbital molecular este ocupat de doi electroni π. În mod analog,

$$p_{23} = 2p_{23}^{(1)} + 2p_{23}^{(2)} = 0{,}447. \tag{4.70}$$

Rezultatele obținute sînt date în figura 4.10.

4.6. Relația dintre densitatea electronică, ordinul legăturii și energie

Ecuația (4.23), care determină mărimea energiei în cazul simplu al moleculei de etilenă, poate fi generalizată pentru un sistem conjugat mai complicat (de pildă, molecula de benzen), sub forma

$$E = \frac{(C_1^2 + C_2^2 + \ldots + C_6^2)\,\alpha + 2(C_1C_2 + C_2C_3 + \ldots + C_6C_1)^2\,\beta}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \ldots + C_6^2}. \quad (4.71)$$

Aici au fost presupuse următoarele egalități

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = \ldots = H_{66} = \alpha, \\ H_{12} &= H_{23} = \ldots = H_{65} = \beta, \\ H_{13} &= H_{24} = \ldots = H_{61} = 0, \\ S_{12} &= S_{13} = \ldots = 0. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Ținînd cont de faptul că

$$\sum_{i=1}^{n} C_i^2 = 1,$$

relația (4.71) devine

$$E_i = (C_{i1}^2 + C_{i2}^2 + \ldots + C_{i6}^2)\,\alpha + 2(C_{i1}C_{i2} + C_{i2}C_{i3} + \ldots + C_{i6}C_{i1}). \quad (4.73)$$

În relația (4.73) E_i reprezintă energia electronului care ocupă orbitalul molecular de ordinul i din molecula de benzen. Se mai știe că integralele α și β depind de natura atomilor. Ținînd cont de acest fapt, expresia (4.73) poate fi scrisă sub forma

$$E_i = \sum_{r=1}^{6} C_{ir}^2 \alpha_r + 2 \sum_{r<s} \sum C_{ir}C_{is}\beta_{rs} \quad (4.74)$$

sau, sub o formă și mai generală,

$$E_i = \sum_{r=1}^{n} C_{ir}^2 \alpha_r + 2 \sum_{r<s} \sum C_{ir}C_{is}\beta_{rs}. \quad (4.75)$$

Expresia (4.75) poate fi folosită pentru descrierea oricărui sistem atomic conjugat, format din n atomi. În paragrafele anterioare s-a stabilit că

$$q_r^{(i)} = C_{ir}^2 \quad \text{și} \quad p_{rs}^{(i)} = C_{ir}C_{is}. \quad (4.76)$$

În aceste condiții, relația (4.75) devine

$$E_i = \sum_{r=1}^{n} q_r^{(i)} \alpha_r + 2 \sum_{r<s} \sum p_{rs}^{(i)} \beta_{rs}. \tag{4.77}$$

Așa cum s-a subliniat mai sus, cu ajutorul formulei (4.77) se determină numai energia unui singur electron. Energia totală, W, se poate afla afla însumînd energiile tuturor electronilor din sistem

$$W = \sum_{i=1}^{m} 2E_i. \tag{4.78}$$

În ultima relație s-a considerat că fiecare orbital molecular este ocupat de doi electroni (m reprezintă ordinul orbitalului molecular superior). Înlocuind în (4.78) valoarea lui E_i din ecuația (4.77), se găsește

$$W = \sum_{i=1}^{m} 2 \left(\sum_{r=1}^{n} q_r^{(i)} \alpha_r + 2 \sum_{r<s} \sum p_{rs}^{(i)} \beta_{rs} \right) =$$

$$= \sum_{r=1}^{n} \left(\sum_{i=1}^{m} 2 q_r^{(i)} \right) \alpha_r + 2 \sum_{r<s} \sum \left(\sum_{i=1}^{m} 2 p_{rs}^{(i)} \right) \beta_{rs}. \tag{4.79}$$

Întrucît

$$q_r = \sum_{i=1}^{m} 2 q_r^{(i)} \tag{4.80}$$

și

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^{m} 2 p_{rs}^{(i)} \tag{4.81}$$

energia totală este dată de expresia

$$W = \sum_{r=1}^{n} q_r \alpha_r + 2 \sum_{r<s} \sum p_{rs} \beta_{rs}. \tag{4.82}$$

Însumarea în primul termen din partea dreaptă a expresiei (4.82) se face după toți atomii din sistemul conjugat considerat, iar în termenul al doilea însumarea se face după toate legăturile din moleculă, legături determinate de electronii π.

Să admitem că toate integralele coulombiene, α_r, sînt egale între ele. Se face aceeași presupunere și despre integralele de rezonanță, β.

Dacă se mai ia în considerare și faptul că densitatea electronică totală este dată de relația

$$q_r = \sum_{r=1}^{n} N_r C_r^2, \tag{4.83}$$

atunci ecuația (4.82) poate fi scrisă sub forma

$$W = N \cdot \alpha + 2\left(\sum_{legături} p_{rs}\right)\beta, \tag{4.84}$$

N reprezentînd numărul total de electroni π.

Expresia (4.84) poate fi folosită pentru descrierea majorității hidrocarburilor cu legături duble conjugate.

Revenind la energia unui singur electron π de pe un orbital de ordinul i, din molecula de benzen, relația (4.73) poate fi scrisă sub forma

$$z_i = (q_1^{(i)} + q_2^{(i)} + \ldots + q_6^{(i)})\,\alpha + 2(p_{12}^{(i)} + p_{23}^{(i)} + \ldots + p_{16}^{(i)})\,\beta =$$

$$= \alpha + 2(p_{12}^{(i)} + p_{23}^{(i)} + \ldots + p_{16}^{(i)})\beta. \tag{4.85}$$

Energia unui electron care se găsește în cîmpul creat de un atom de carbon este egală cu α. Prin urmare, diferența dintre α și E_i reprezintă chiar gradul de stabilizare a sistemului molecular considerat, sau, altfel spus, energia legăturii determinate de acest electron. În aceste condiții

$$\alpha - E_i = 2(p_{12}^{(i)} + p_{23}^{(i)} + \ldots + p_{16}^{(i)})\,(-\beta), \tag{4.86}$$

unde $(-\beta) > 0$. Dacă suma valorilor $p_{rs}^{(i)}$ este mai mare ca zero, atunci energia legăturii este tot pozitivă, adică electronul π considerat participă la stabilizarea sistemului molecular și, în consecință, orbitalul moleculei de ordinul i va fi un orbital molecular legat.

Invers, dacă suma valorilor $p_{rs}^{(i)}$ este negativă, atunci este vorba despre un orbital molecular difuz (relaxat).

Termenul α din expresia (4.85) reprezintă energia datorată forțelor de atracție care se manifestă între electronul considerat și sistemul nuclear al moleculei, iar al doilea termen (suma $p_{rs}^{(i)}$ înmulțită cu β) reprezintă surplusul de energie care apare datorită formării legăturii. În concluzie, se poate spune că energia este funcție de ordinul legăturii și, prin urmare, dacă se cunoaște valoarea energiei se poate determina ordinul legăturii.

4.7. Evaluarea mărimii integralelor folosite în metoda orbitalilor moleculari

Revenind, pe scurt, la modul de determinare a energiei orbitalilor moleculari, ecuația seculară (4.27) poate fi scrisă sub forma

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE & 0 & \dots & \dots \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE & 0 & \dots \\ 0 & \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \qquad (4.87)$$

unde s-a considerat că toate integralele de suprapunere a orbitalilor atomici, care corespund atomilor vecini, sînt egale cu S. Aceleași integrale, pentru atomi nelegați unul cu altul, sînt egale cu zero. Presupuneri asemănătoare s-au făcut și asupra integralelor de rezonanță, β.

Introducînd un nou parametru, y,

$$y = \frac{\alpha - E}{\beta - SE}, \qquad (4.88)$$

ecuația (4.87) devine

$$\begin{vmatrix} y & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 1 & y & 1 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 & y & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & y \end{vmatrix} = 0. \qquad (4.89)$$

Se observă că s-a obținut o ecuație seculară de aceeași formă ca și în cazul în care integralele de suprapunere, S_{ij}, pentru atomi vecini, au fost considerate nule. Prin urmare, rezolvarea ecuației seculare (4.89) (adică valorile pentru y) nu depinde de mărimea integralelor de suprapunere. În condițiile în care se iau în considerare integralele de suprapunere, energia orbitalilor moleculari se determină cu ajutorul formulei

$$E_i = \frac{\alpha - y_i\beta}{1 - Sy_i} = \alpha - \frac{y_i(\beta - S\alpha)}{1 - Sy_i}. \qquad (4.90)$$

Introducînd un nou parametru, γ,

$$\gamma = \beta - S\alpha,$$

relația (4.90) se poate scrie sub forma

$$E_i = \alpha - \frac{y_i}{1 - Sy_i}\gamma = \alpha + b_i\gamma. \tag{4.91}$$

O consecință a luării în considerare a integralelor de suprapunere este dispariția simetriei în dispunerea nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari.

Integralele de suprapunere. Integrala de suprapunere, S, pentru doi orbitali atomici identici, este dată, conform lucrării [75] de relația

$$S_{rs} = e^{-\rho/2}\left[1 + \left(\frac{\rho}{2}\right) + \left(\frac{\rho^2}{10}\right) + \left(\frac{\rho^3}{120}\right)\right], \tag{4.92}$$

$$\rho = \frac{Z'R}{a_0},$$

în care a_0 este raza Bohr (0,529 Å), Z' — sarcina efectivă a nucleului (pentru carbon, $Z' = 3{,}25$), iar R — distanța interatomică, exprimată în Å. În tabelul 4.3 sînt date valorile integralelor de suprapunere, calcu-

Tabelul 4.3

Dependența mărimilor S_{CC} și β_{CC} de distanța interatomică C—C

Distanța C—C, Å	S_{CC}	$\frac{\beta_{CC}}{\beta \text{ etilenă}}$	Legătura
1,20	0,337	1,40	C ≡ C (acetilenă)
1,33	0,274	1,00	C = C (etilenă)
1,35	0,265	0,95	C = C (butadienă)
1,39	0,248	0,84	C ⩬ C (benzen)
1,46	0,220	0,65	C — C (butadienă)
1,54	0,192	0,47	C — C (etan)

late cu ajutorul relației (4.92), pentru diferite distanțe interatomice. Valorile Z' pentru diferiți atomi sînt date în tabelul 4.4.

Integralele coulombiene. Pînă nu de mult, valorile integralelor coulombiene s-au determinat pe căi empirice, utilizînd datele experimentale. În metoda orbitalilor moleculari, în aproximația lui Hückel, termenul α este un termen important al expresiei energiei electronului care se mișcă în cîmpul creat de nucleul atomic, considerînd acest electron independent de mișcarea celorlalți electroni (de exemplu, în cazul car-

Tabelul 4.4

Valorile sarcinilor nucleare electrice efective, Z', pentru orbitalii atomici zp (după Slater)

	C^-	N^-	O^-	
	2,90	3,55	4,20	
B	C	N	O	F
2,60	3,25	3,90	4,55	5,20
	C^+	N^+	O^+	
	3,60	4,25	4,90	

bonului, nucleul atomic r este însemnat cu C^+). Dacă se neglijează influența cîmpului creat de celelalte nuclee și de ceilalți electroni, atunci mărimea $-\alpha_r$ poate fi considerată egală cu energia de ionizare a atomului. Făcînd această aproximație, se poate lua pentru atomul de carbon din orice sistem molecular conjugat o valoare a lui α_r egală cu 11,42 eV, adică energia de ionizare pentru un proces de forma

$$(1s)^2\,(2p\sigma)^3\,(2p\pi) \rightarrow (1s)^2\,(2p\sigma)^3. \qquad (4.93)$$

Desigur, în realitate lucrurile sînt mult mai complicate. De pildă, este greu de neglijat influența celorlalți atomi și electroni din moleculă. Trebuie deci luată pentru $-\alpha_r$ o valoare cît mai apropiată de energia de ionizare a atomului r, atom care se află în cîmpul generat de toți ceilalți atomi din moleculă. În aproximația lui Hückel energia E_i din relația (4.91) se ia egală cu primul potențial de ionizare al moleculei. Mulliken [70], [91], folosind aproximația Hückel, a putut evalua valorile α pentru diferite molecule. În acest scop a presupus că $\gamma_{CC} = -3$ eV (tab. 4.5). Tot el a arătat că mărimea α este diferită pentru diferite molecule și scade odată cu creșterea distanței interatomice și cu creșterea numărului de atomi din moleculă.

Tabelul 4.5

Potențialele de ionizare, I, și integralele coulombiene, α_C, pentru diferite hidrocarburi

Molecula	I, eV	α_C, eV
Radicalul metilic, CH_3	10,07	−10,07
Acetilenă, $CH \equiv CH$	11,41	−9,20
Etilenă, $CH_2 = CH_2$	10,50	−8,14
Butadienă, $CH_2 = CH - CH = CH_2$	9,07	−7,42
Benzen, C_6H_6	9,24	−7,13
Grafit	4,39	−4,39

Integralele de rezonanță. În paragrafele precedente s-a văzut cum energia de delocalizare este egală cu diferența dintre energiile a două structuri moleculare de rezonanță. Pentru molecula de benzen, $\Delta E_\pi = 2\beta$. Luînd în considerare valoarea experimentală obținută pentru ΔE_π, s-a găsit $\beta = -18$ kcal/mol, pentru molecula de benzen. În figura 4.11 sînt date structurile de rezonanță pentru molecula de benzen.

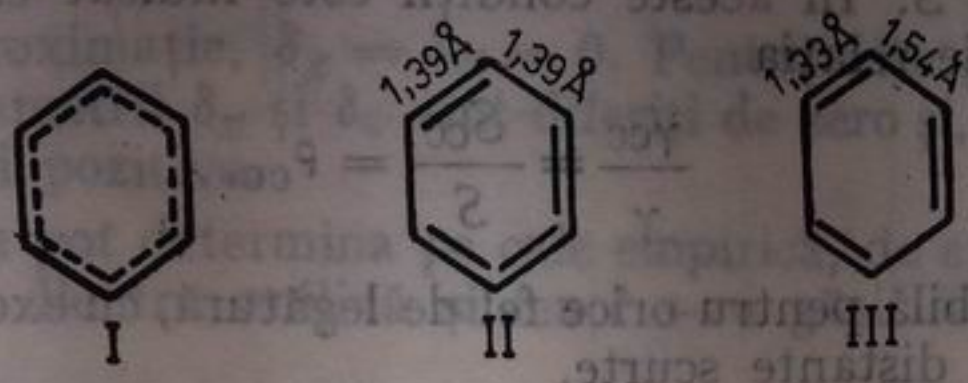


Fig. 4.11. Structurile de rezonanță pentru molecule de benzen.

Energia de rezonanță empirică s-a luat egală cu diferența dintre energia ce corespunde structurii reale, W_I, și energia structurii Kekule, W_{III}. Valoarea teoretică a energiei de rezonanță s-a calculat folosind metoda rezonanței și s-a considerat că este egală cu diferența $W_{II} - W_I$. Relația dintre energiile celor trei structuri moleculare este următoarea: $W_I < W_{III} < W_{II}$.

În metoda orbitalilor moleculari valoarea teoretică a energiei de rezonanță se ia egală cu diferența a două energii, considerînd drept energie standard energia moleculei de etilenă.

Integrala de rezonanță, β_{cc}, depinde de distanța interatomică, C—C. Pornind de la energia de legătură și de la constantele de forță ale legăturilor, Lennard-Jones [92] a stabilit o relație între β_{cc} și distanța interatomică. Mulliken [93], pentru a stabili o relație asemănătoare, a utilizat valorile experimentale ale energiilor de legătură precum și unele funcții potențiale. Ținînd cont de rezultatele obținute, se poate considera, în prima aproximație, relația

$$\frac{\beta_{cc}}{\beta} = \frac{S_{cc}}{S} = \rho_{cc}, \tag{4.94}$$

unde β și S reprezintă valorile integralelor de rezonanță și, respectiv, de suprapunere, luate ca etalon. De exemplu, pentru etilenă (la care $r_{c-c} = 1{,}33$ Å) Mulliken a luat $\beta_{cc} = -44{,}5$ kcal/mol.

S-a arătat deja necesitatea luării în considerare a integralelor de suprapunere. Dacă se iau în considerare aceste suprapuneri ale orbitalilor atomici, atunci valoarea energiei ce corespunde unui orbital

molecular de ordinul i este dată de relația (4.91). Mărimea $\gamma = \beta - S\alpha$ poate fi evaluată și din măsurători spectroscopice [94]. De pildă, folosind spectrele UV ale etilenei, Mulliken [95] a găsit, din datele experimentale, pentru γ valoarea de -69 kcal/mol, valoare ce corespunde suficient de bine cu valoarea obținută pe cale teoretică de I'Haya [96] ($-70{,}2$ kcal/mol).

Teoretic s-a arătat că mărimea γ este aproximativ proporțională cu valoarea lui S. În aceste condiții este indicat ca în locul relației (4.49) să se scrie relația

$$\frac{\gamma_{CC}}{\gamma} = \frac{S_{CC}}{S} = \rho_{CC}, \tag{4.95}$$

care este aplicabilă pentru orice fel de legătură, cu excepția acelora care se formează la distanțe scurte.

4.8. Sisteme moleculare cu atomi diferiți

Dacă în structura moleculară a unui compus organic intră atomi diferiți (cum ar fi N, O, Cl, P, S etc.), atunci integralele de rezonanță și cele coulombiene, β și, respectiv, α, nu mai pot fi considerate aceleași pentru toți atomii și pentru toate legăturile. Redăm, în continuare, modul de calcul al acestor integrale pentru heteroatomi.

În primul rînd, integralele de suprapunere, S_{rs}, pentru heteroatomi, pot fi calculate cu ajutorul relației (4.92) sau cu ajutorul altor relații asemănătoare. O problemă foarte dificilă însă este calcularea integralelor coulombiene. Pornim de la figura 4.12, în care este dat un heteroatom într-o anumită structură moleculară. Prezența heteroatomului face să se schimbe valorile integralelor coulombiene ale atomilor de carbon vecini cu acesta. Parametrii folosiți pentru punerea în evidență a influenței heteroatomului pot fi exprimați în modul următor

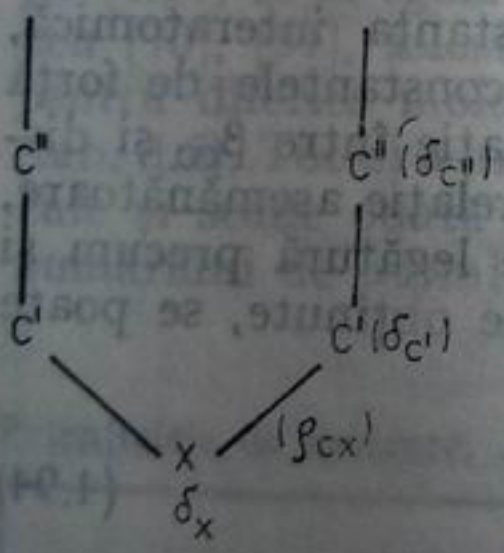


Fig. 4.12. Luarea în considerare a prezenței unui heteroatom (X).

$$\alpha_X = \alpha + \delta_X\beta,$$
$$\alpha_{C'} = \alpha + \delta_{C'}\beta, \qquad \beta_{CX} = \rho_{CX}\beta, \tag{4.96}$$
$$\alpha_{C''} = \alpha + \delta_{C''}\beta, \qquad \beta_{X_1X_2} = \rho_{X_1X_2}\beta.$$

În aceste relații integralele α și β sînt integralele coulombiene, respectiv, de rezonanță, pentru molecula de benzen; $\beta_{X_1X_2}$ reprezintă integrala de rezonanță pentru legătura $X_1 - X_2$, în cazul în care dintr-un sis

tem conjugat fac parte doi heteroatomi legați între ei, adică X_1 și X_2; δ_X caracterizează electronegativitatea atomului X. Rezultatele calculelor care se fac pe baza relațiilor (4.96) depind foarte mult de alegerea parametrilor δ_X, $\delta_{C'}$, $\delta_{C''}$, $\rho_{C'X}$ și $\rho_{X_1X_2}$. De exemplu, în cazul benzilului anionic, cu o structură de forma se poate lua, în primă aproximație, $\delta_X = \delta_{C'} = 0$. Pentru alte grupări X (NH_2, OH, Cl etc.), parametrii δ_X și $\delta_{C'}$ sînt diferiți de zero și, în același timp, sînt niște mărimi pozitive.

Valorile δ_X se pot determina pe cale empirică, de exemplu, pe baza datelor spectrale. Pentru anilină și fenol s-au găsit valorile $\delta_N = 1{,}2$ și $\delta_O = 2{,}0$ [97].

În cazul moleculei de fenol, în primul rînd atomul de oxigen din această moleculă are configurația electronică $(2s)^2\,(2p_x)\,(2p_y)\,(2p_z)^2$. Deci perechea de electroni neparticipanți se găsește pe orbitalul atomic $2p_z$ și poate să interacționeze cu sistemul de electroni π ai inelului benzenic, dacă gruparea O—H se găsește în planul moleculei. S-a constatat că gruparea O — H este puțin în afara planului moleculei și, din această cauză, interacțiunea de care am vorbit mai sus, slăbește. Același lucru se poate spune și despre electronii de pe orbitalul atomic $3p_z$ ai atomului de clor din molecula de clorbenzen, adică electronii $(3p_z)$ pot interacționa cu electronii π ai inelului benzenic. În cazurile prezentate (cu excepția benzilului anionic) densitatea de sarcină electronică se deplasează către inelul benzenic și deci heteroatomul X capătă o încărcare parțială pozitivă. Este firesc să se petreacă așa ceva, deoarece fiecare atom de carbon din inelul benzenic are un singur electron pe orbitalul $2p_z$, în timp ce atomul X are, pe același orbital ($2p_z$ sau $3p_z$), o pereche de electroni. Din această cauză, nu surprinde faptul că electronii atomului X se pot deplasa parțial în partea atomilor inelului benzenic, care este ceva mai săracă în electroni.

Electronegativitatea atomului X influențează atomii de carbon vecini în două moduri.

1. Efectul inductiv $\sigma - I_\sigma$. Dacă heteroatomul X este mult mai electronegativ decît atomul C′ (fig. 4.12), atunci sarcina electronică a legăturii σ se deplasează către atomul X și, în consecință, atomul C′ capătă o încărcare parțială pozitivă. Din această cauză, legătura σ dintre atomii C′ și C″ capătă un caracter polar, iar o parte din sarcina legăturii σ(C′ — C″) se deplasează către atomul C′. Atomul C″ capătă, de asemenea, o mică încărcare pozitivă. Acest efect inductiv scade foarte rapid cu creșterea distanței pînă la atomul X.

2. Efectul inductiv $\pi - I_\pi$. În lipsa heteroatomului X s-a considerat că un atom de carbon dintr-o structură moleculară conjugată are integrala coulombiană α. Dacă există însă în structura moleculară dată și un atom X, cu o electronegativitate mai mare, atunci atomul de

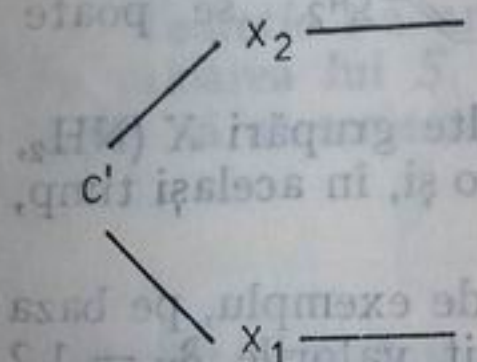


Fig. 4.13. Sistem molecular cu doi heteroatomi (X_1 și X_2).

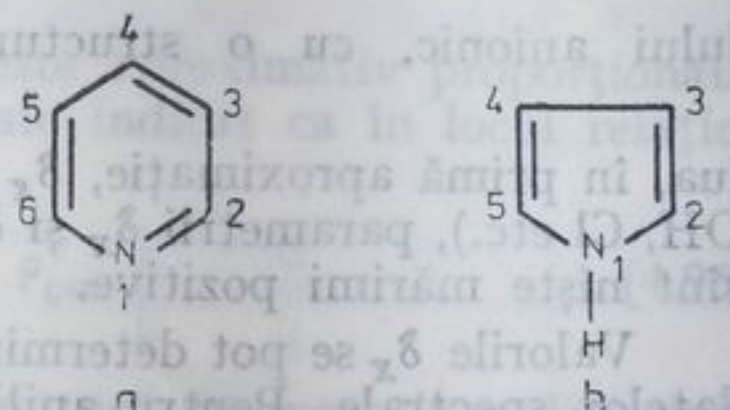


Fig. 4.14. Moleculele de piridină (a) și de pirol (b).

carbon vecin cu atomul X are o integrală coulombiană $\alpha_{C'}$. Dacă se consideră diferența dintre aceste integrale ca o mică perturbație, atunci influența acesteia asupra densității electronice a atomului de carbon S poate fi exprimată prin relația

$$\delta q_s = \pi_{s,r} \cdot \delta\alpha_r, \qquad (4.97)$$

în care $\delta\alpha$ este diferența dintre integralele coulombiene ale heteroatomului și atomului de carbon dat, s; $\pi_{s,r}$ este polarizabilitatea indusă atom-atom. Așa că în funcție de semnul lui δq_s, atomul de carbon s capătă o încărcare electrică pozitivă sau negativă. Dacă într-un sistem conjugat atomul C′ capătă o încărcare pozitivă datorită heteroatomului X, atunci atomul de carbon C″, imediat vecin cu C′, capătă o încărcare negativă, aceasta în virtutea legii polarității alternante. Ambele efecte se manifestă simultan, iar separarea lor nu este posibilă.

În cazul în care de un atom de carbon sînt legați doi sau mai mulți heteroatomi (fig. 4.13), atunci, pentru aflarea lui $\delta_{C'}$, se recomandă folosirea expresiei

$$\delta_{C'} = 0{,}1(\delta_{X_1} + \delta_{X_2} + \ldots) = 0{,}1\sum \delta_X. \qquad (4.98)$$

Trebuie subliniat faptul că mărimea parametrului δ_X depinde de tipul legăturii pe care o formează heteroatomul X. Așa, de exemplu, valoarea δ_N pentru atomul de azot din molecula de pirol (fig. 4.14, b) este mai mare decît δ_N din molecula de piridină (fig. 4.14, a).

În lucrarea [98] sînt calculate, după metoda orbitalilor moleculari, caracteristicile moleculare ale multor substanțe de interes biologic. Parametrii folosiți în această lucrare sînt dați în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6

Parametrii legăturilor C — O și C — N

Legătura C — X	δ_X	ρ_{CX}
C = N —	0,4	1,0
C — N —	1,0	0,9
C = N⁺ —	2,0	1,0
C = O	1,2	2,0
C — O —	2,0	0,9

5 *Interpretarea spectrelor electronice*

5.1. Benzi electronice de absorbție în spectrele alchenelor

Este foarte utilă, în continuare, analiza spectrelor electronice ale unor clase de compuși organici și anorganici. Datele experimentale referitoare la unele caracteristici spectrale ale benzilor electronice vor fi corelate cu cele ce rezultă din aplicarea metodelor teoretice de explicare a spectrelor electronice moleculare.

Alchenele și olefinele sînt hidrocarburi nesaturate, care conțin o singură legătură dublă, formată din electronii π a doi atomi de carbon vecini. Spectrele electronice din UV sînt determinate mai ales de proprietățile acestor electroni. Pentru excitarea electronilor π este nevoie de o energie mai mică decît pentru excitarea electronilor σ.

Ne vom mărgini, în cele ce urmează, la analiza spectrului electronic al unui compus simplu, reprezentativ, din clasa alchenelor.

În spectrul electronic de absorbție al moleculei de etilenă, spre exemplu, se observă o bandă intensă cu maximul la aproximativ 161 nm. Atît pe cale teoretică cît și pe cale experimentală s-a constatat că acei compuși care au legături σ normale (de pildă parafinele) absorb într-un domeniu spectral care se găsește la lungimi de undă mai mici de 161 nm. Prin urmare, banda electronică din spectrul moleculei de etilenă, de la 161 nm, poate fi atribuită tranziției unui electron π într-o stare electronică de energie mai mare. Într-un paragraf anterior (v. § 4.3), s-a calculat, cu ajutorul metodei orbitalilor moleculari, folosind metoda Hückel, energia orbitalilor moleculari în cazul moleculei de etilenă și s-a găsit $E_1 = \alpha + \beta$, iar $E_2 = \alpha - \beta$ (v. fig. 4.6). Probabil că banda intensă de la 161 nm poate fi atribuită unei tranziții $\pi - \pi^*$, iar această tranziție este o tranziție unielectronică. La lungimi de undă mai scurte există o serie de tranziții $N - R$, care se mai numesc și tranziții Rydberg. Acestor tranziții le corespunde o bandă discretă, urmată de un spectru continuu, datorat procesului de ionizare a moleculei de etilenă.

Luînd în considerare valoarea experimentală a energiei de ionizare a moleculei de etilenă, de 10,4 eV, precum și faptul că banda de la 161 nm se datorește unei tranziții $\pi - \pi^*$, se pot găsi valorile numerice pentru integrala coulombiană α și integrala de rezonanță β. Energia cationului de etilenă este $\alpha + \beta$, așa că energia de ionizare a moleculei de etilenă este

$$I = (\alpha + \beta) - 2(\alpha + \beta) = -(\alpha + \beta) = 10{,}4 \text{ eV}, \tag{5.1}$$

$$h\nu = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 7{,}7 \text{ eV}, \tag{5.2}$$

de unde

$$\beta = -3{,}05 \text{ eV}, \tag{5.3}$$

$$\alpha = -6{,}5 \text{ eV}. \tag{5.4}$$

5.2. Efectul substituenților bazici

Prin substituenți bazici se înțeleg acei atomi (sau grupări atomice) care conțin perechi de electroni neparticipanți. Dintre aceștia pot face parte Cl, OH, SH, NH_2 etc. Dacă unul sau mai mulți atomi de hidrogen din molecula de etilenă sînt substituiți cu atomii sau grupările de mai sus, atunci se constată experimental că banda electronică de la 161 nm se deplasează spre lungimi de undă mai mari.

Înainte de analiza acestei deplasări, reamintim ce se înțelege prin noțiunea de cromofor. Absorbția de radiație de către substanță este asociată cu prezența unor grupări atomice specifice în structura moleculei. Aceste grupări atomice absorb în regiuni spectrale bine definite, iar absorbția de radiație se face, de obicei, independent de restul moleculei.

În regiunea IR pot fi folosite, în diferite scopuri practice, așa-numitele benzi caracteristice de vibrație (v. cap. 1). Aceste benzi de vibrație sînt determinate de absorbția de radiație de către grupările C—H, C=O, NH_2, OH, C≡N etc.

Spectrele electronice de absorbție din domeniul vizibil și ultraviolet se datoresc absorbției radiației de către molecula considerată. Efectul acestei absorbții de radiație este acela al trecerii unui electron într-o stare excitată. Cantitatea de energie necesară este determinată de energia de legătură a electronului excitat și de energia acestuia în starea excitată.

Prin cromofori se înțeleg acele grupări atomice din moleculă, împreună cu legăturile chimice asociate lor, grupări care sînt răspunzătoare de apariția unui spectru electronic de absorbție.

Revenind la efectul substituenților bazici, se poate explica deplasarea benzii electronice de la 161 nm spre lungimi de undă mari în două moduri. În primul rînd, substituentul influențează cromoforul prin efecte inductive (electrostatice), iar în al doilea rînd prin efecte de rezonanță (delocalizări de sarcină). Descrierea efectului de rezonanță se poate face ușor cu ajutorul teoriei orbitalilor moleculari, în aproximația lui Hückel.

Astfel, conform relațiilor (4.96), se poate scrie

$$\alpha_X = \alpha + \delta_X \beta \tag{5.5}$$

în care α este integrala coulombiană, β — integrala de rezonanță (ambele pentru atomul de carbon), iar δ are aceeași semnificație ca în relația (4.96). Mărimea δ este pozitivă pentru grupările atomice mult mai electronegative decît atomul de carbon și negativă pentru cele mai electropozitive.

Valoarea integralei coulombiene, α_X, este direct proporțională cu tăria legăturii ce se formează între electronul π și substituentul bazic. Ne putem aștepta ca valorile integralelor coulombiene să crească sau să descrească în același fel ca și potențialele de ionizare ale compușilor care conțin substituentul bazic X. Într-o primă aproximație, valorile numerice ale acestor mărimi pot fi luate chiar egale.

În tabelul 5.1 sînt date potențialele de ionizare, I, și electronegativitățile, δ, pentru o serie de compuși organici. Electronegativitățile

Tabelul 5.1

Potențialele de ionizare ale unor compuși bazici

Compusul	$I(CH_2 - X)$* eV	$\delta(CH_2 - X)$
CH_3NH_2	9,4	0,7
CH_3OH	10,9	1,1
CH_3F	12,7	1,6
CH_3Cl	11,4	1,3
CH_3Br	10,6	1,0
CH_3I	9,6	0,8
H_2O	12,7	1,6
NH_3	10,5	1,0
HCl	12,8	1,6
HBr	11,7	1,3

* Toate valorile pentru potențialele de ionizare sînt obținute din datele furnizate de experiențele cu ciocniri electronice [99].

au fost calculate cu ajutorul formulei (5.5), luînd pentru α și β valorile găsite anterior pentru molecula de etilenă.

Funcția de undă ψ, corespunzătoare orbitalului molecular al etilenei monosubstituite, trebuie să fie scrisă sub forma

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3. \tag{5.6}$$

Luînd în considerare numai interacțiunile de rezonanță, considerate mai sus, relația (4.27) poate fi scrisă în felul următor

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta_{CX} \\ 0 & \beta_{CX} & \alpha_X - E \end{vmatrix} = 0. \tag{5.7}$$

Folosind din nou notațiile

$$x = \frac{\alpha - \beta}{\beta} \quad \text{și} \quad \gamma = \frac{\beta_{CX}}{\beta} \tag{5.8}$$

și ținînd cont de relația (5.5), determinantul (5.7) devine

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & \gamma \\ 0 & \gamma & x + \delta \end{vmatrix} = 0. \tag{5.9}$$

Luînd $\gamma = 1$, ecuația (5.9) capătă forma

$$(x + \delta)\,(x^2 - 1) - x = 0, \tag{5.10}$$

care este o ecuație de gradul trei cu o singură necunoscută.

Energiile orbitalilor moleculari pot fi obținute rezolvînd această ecuație pentru două cazuri limită:

a) dacă electronegativitatea este $\delta = 0$,

$$x^3 - 2x = 0 \quad \text{și} \quad x = 0;\ \pm\sqrt{2}, \tag{5.11}$$

iar valorile energiilor orbitalilor moleculari sînt

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \text{(legat)}, \\ E_2 &= \alpha \quad \text{(nelegat)}, \\ E_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta \quad \text{(antilegătură)}; \end{aligned} \tag{5.12}$$

b) dacă electronegativitatea este $\delta \to \infty$, se poate neglija termenul care-l conține numai pe x și rămîne ecuația

$$(x + \delta)\,(x^2 - 1) = 0, \tag{5.13}$$

iar valorile energiilor orbitalilor moleculari sînt

$$E_1 = \alpha + \delta\beta = \alpha_X,$$
$$E_2 = \alpha + \beta, \qquad (5.14)$$
$$E_3 = \alpha - \beta.$$

Dacă se neglijează deci efectele inductive, molecula de etilenă substituită are două stări electronice identice cu ale etilenei, plus încă o stare electronică ce corespunde heterogrupului cu $\delta \to \infty$, și care este afectată de efectul substituenților. Dacă heteroatomii au electronegativitate mare, electronii sînt atît de puternic legați, încît nu pot fi delocalizați.

În condițiile în care electronegativitatea este mai mare ca 1, $\delta > 1$, ecuația (5.10) se rezolvă, într-o primă aproximație, aplicînd teoria perturbațiilor. Procedînd în acest fel, se obțin următoarele valori pentru energia stărilor electronice ale orbitalului molecular considerat

$$E_1 \approx \alpha + \delta\beta \frac{1+\gamma^2}{\delta^2-1},$$
$$E_2 \approx \alpha + \beta \frac{1+\gamma^2}{2(1-\delta)}, \qquad (5.15)$$
$$E_3 \approx \alpha - \beta \frac{1+\gamma^2}{2(1+\delta)}.$$

Din expresiile (5.15) se vede că energia necesară pentru trecerea sistemului considerat dintr-o stare electronică în alta, pentru $\delta > 1$, este

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -2\beta \frac{1+\gamma^2}{2(\delta^2-1)}. \qquad (5.16)$$

Concluzia care se poate trage pînă acum este următoarea: cu cît electronegativitatea, δ, este mai mare, cu atît și energia de excitare, ΔE, crește; se observă că valoarea maximă a energiei de excitare pentru $\delta \to \infty$ este $\Delta E = -2\beta$.

Ținînd cont de ultimele afirmații și de datele prezentate în tabelul 5.1, se observă că substituenții —OH și $-NH_2$, de exemplu, produc o deplasare mai mare a benzilor electronice de absorbție, decît substituentul halogenic,—Cl, deoarece acesta din urmă are electronegativitatea, δ, mai mare.

Dispunerea nivelelor de energie electronice pentru molecula de etilenă și pentru etilena monosubstituită sînt arătate în figura 5.1. Tot în această figură este dată și variația valorilor energiilor electronice pentru cele trei stări admise, E_1, E_2 și E_3 (v. relațiile (5.15)) în funcție de electronegativitatea δ.

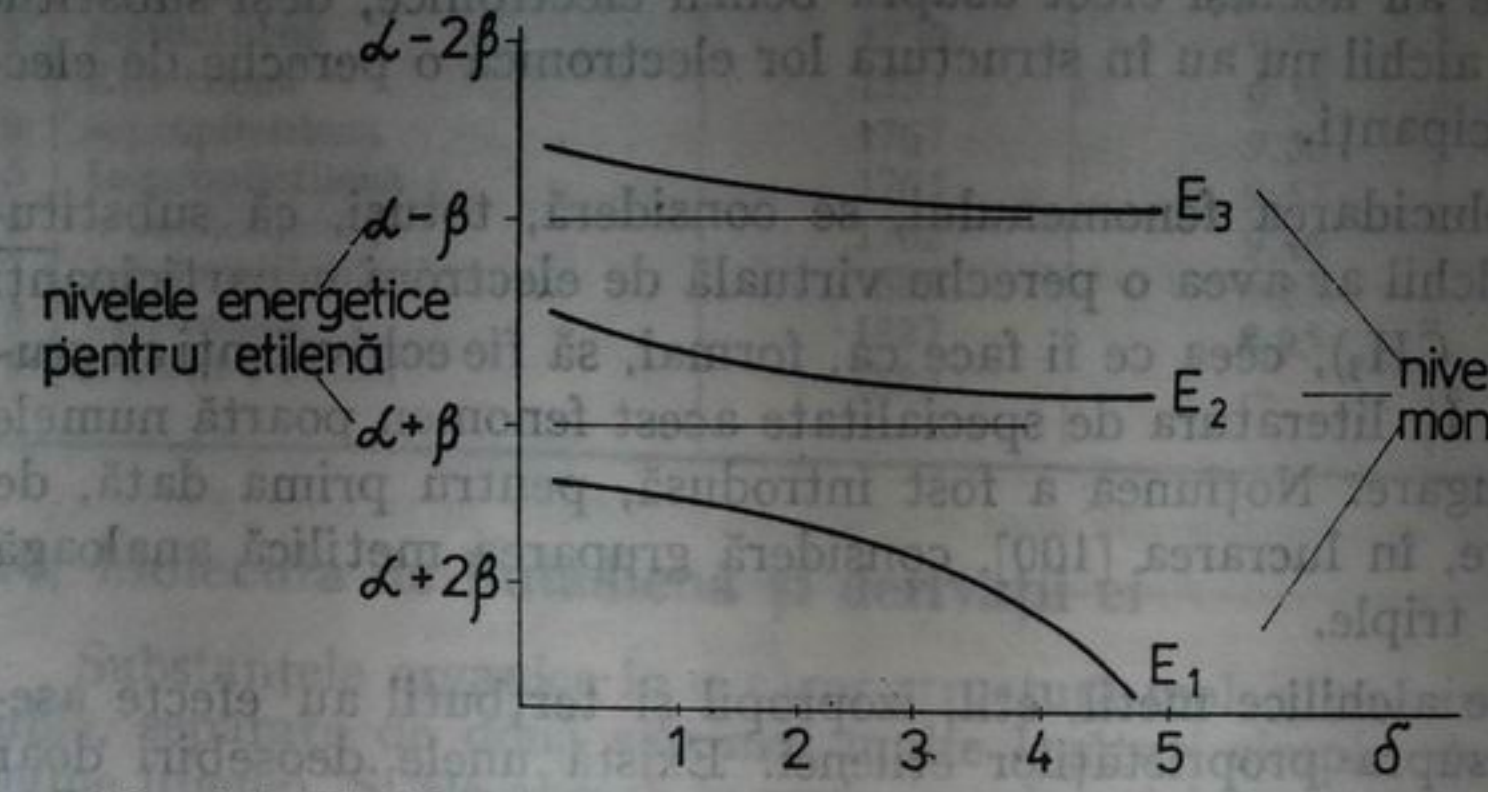


Fig. 5.1. Nivelele electronice de energie pentru etilena monosubstituită.

Interacțiunile de rezonanță (delocalizarea sarcinii electronice) produc și un transfer de sarcină dinspre gruparea bazică spre gruparea etilenică. O anumită explicație a acestui fenomen admite că gruparea bazică se oxidează, iar gruparea etilenică, de pildă, se reduce.

Efectul electrostatic (inductiv) este tot un efect de transfer de sarcină, dar el este un fenomen de rezonanță. Transferul de sarcină datorat efectului inductiv modifică electronegativitatea atomilor și, în consecință, se modifică și integralele coulombiene, α, pentru electronii π. Se mai admite că există un efect inductiv pozitiv cînd substituentul devine încărcat pozitiv în raport cu atomul vecin. Prin urmare, rezultă că se poate ioniza mai ușor atomul decît substituentul bazic. În consecință, integrala coulombiană, α , se micșorează, iar integrala α se mărește. În același raport cresc și energiile E_2 și E_3. Deoarece absorbția de radiație electromagnetică de la lungimi de undă mari este asociată cu tranziția dintre nivelele E_2 și E_3, se poate trage concluzia că efectul inductiv produce deplasări relativ mici ale benzilor electronice.

5.3. Efectul substituenților metil, etil, izopropil și terțbutil

Experimental s-a constatat că substituenții de tip alchil deplasează banda electronică de absorbție a etilenei de la 161 nm spre lun-

gimi de undă mari. Substituenții de tip bazic, adică acei substituenți care au în structura lor electronică o pereche de electroni neparticipanți, deplasează banda electronică tot spre roșu. Așa cum s-a văzut, deplasarea spre roșu este însoțită și de scăderea valorilor pentru potențialul de ionizare. Comparînd cele două categorii de substituenți, se observă că ele au același efect asupra benzii electronice, deși substituenții de tipul alchil nu au în structura lor electronică o pereche de electroni neparticipanți.

Pentru elucidarea fenomenului, se consideră, totuși, că substituenții de tip alchil ar avea o pereche virtuală de electroni neparticipanți (de exemplu, $\ddot{C}H_3$), ceea ce îi face ca, formal, să fie echivalenți cu grupările bazice. În literatura de specialitate acest fenomen poartă numele de hiperconjugare. Noțiunea a fost introdusă, pentru prima dată, de Mulliken, care, în lucrarea [100], consideră gruparea metilică analoagă unei legături triple.

Grupările alchilice metil, etil, izopropil și terțbutil au efecte asemănătoare asupra proprietăților etilenei. Există unele deosebiri doar datorită capacităților lor diferite de a realiza efectul de rezonanță. Din acest punct de vedere, efectul de hiperconjugare crește odată cu creșterea lui γ, adică în ordinea:

$$\text{metil} > \text{etil} > \text{izopropil} > \text{terțbutil}.$$

În afară de aceasta, interacțiunile dintre orbitalii grupărilor alchilici și orbitalii moleculari de etilenă depind și de diferența de energie dintre nivelele alchililor și etilenei. Interacțiunile cresc, dacă diferența dintre nivelele energetice amintite scade. Datele spectrale experimentale arată că mărirea deplasării spre roșu a benzii electronice de absorbție satisface ordinea:

$$\text{terțbutil} > \text{izopropil} > \text{etil} > \text{metil}.$$

De aici rezultă că ultimul tip de interacțiune este predominant.

Este important de subliniat și faptul că ciclizarea are aceleași efecte asupra benzilor eletronice ca și substituenții bazici sau alchilici (ciclohexanul).

În tabelul 5.2 sînt date pozițiile maximelor benzilor electronice de absorbție, pentru o serie de compuși organici.

Tabelul 5.2

Poziţiile benzilor electronice ale etilenei substituite

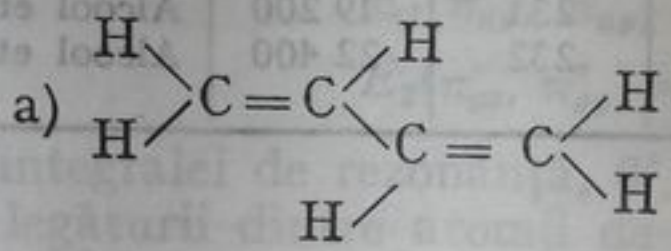
	Compusul	λ_{max} Å	I eV	Referinţa bibliografică
1	Etilenă	1614	10,52	[101]
2	Metiletilenă	1730	9,73	[102]
3	Etiletilenă	1751	9,58	[103]
4	*n*-propiletilenă	1767	9,50	[103]
5	Izopropiletilenă	1761	9,51	[103]
6	*n*-butiletilenă	1782	9,46	[103]
7	1,1-dimetiletilenă	1883	9,23	[103]
8	Ciclohexan	1827	8,95	[104]
9	2-metil-1-butan	1880	—	[105]

5.4. Molecula de butadienă şi derivaţii ei

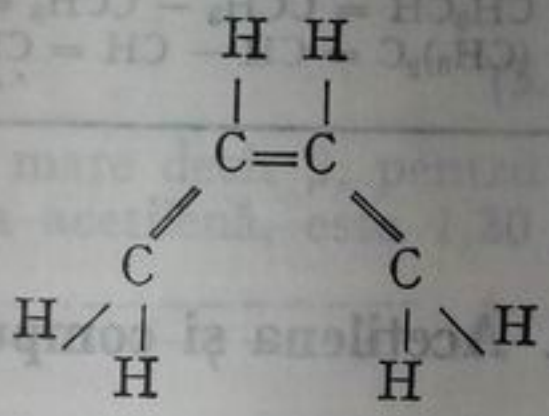
Substanţele organice în a căror structură moleculară intră legături duble, separate de două sau mai multe legături simple sînt denumite olefine (diene). Şi ele absorb în regiunea ultravioletă a spectrului. Butadiena, de exemplu, are două benzi electronice de absorbţie la 175 nm şi 217 nm.

Molecula de butadienă este o moleculă plană, avînd conformaţiile trans şi cis în raport cu legătura centrală, de forma

a)



b)



În tabelul 4.2 au fost date expresiile funcţiilor de undă ale orbitalilor moleculari şi valorile energiilor celor patru nivele electronice, în cazul butadienei. Schema nivelelor energetice este dată în figura 5.2.

În starea electronică de bază cei patru electroni (electronii $2p$ de la fiecare atom de carbon) ocupă orbitalii moleculari descrişi de funcţiile de undă ψ_1 şi ψ_2 (v. tab. 4.2). Pe fiecare nivel se află cîte doi electroni cu spinii orientaţi anti-

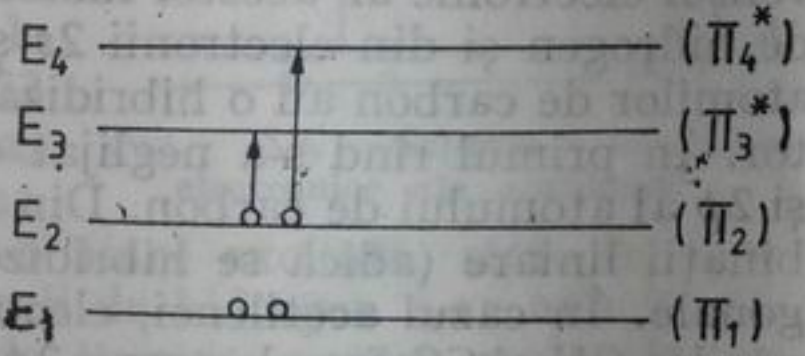


Fig. 5.2. Schema nivelelor energetice pentru butadienă.

paralel, încît spinul total al moleculei va fi zero, ceea ce duce la o stare de singlet. Absorbția de radiație electromagnetică trebuie să fie însoțită de trecerea unui electron din starea E_1 sau E_2 în stările energetice E_3 și E_4. În urma efectuării acestor tranziții, pe două nivele electronice se va găsi cîte un electron. În aceste condiții spinii celor doi electroni, aflați în stări electronice diferite, pot fi orientați oricum și, în consecință, starea electronică moleculară (molecula luată în întregime) poate fi atît singlet cît și triplet.

Derivații butadienei, în care apar ca substituenți grupările de tip alchil, au maximele benzilor electronice de absorbție la lungimi de undă mari în comparație cu cele pentru butadienă (v. tab. 5.3).

Tabelul 5.3

Benzile de absorbție ale unor derivați de butadienă în soluție [106]

	Compusul	λ_{max} nm	k_{max}	Solventul
1	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	218	23 000	Ciclohexan
2	$CH_3CH = CH - CH = CH_2$	217	22 400	Alcool etilic
3	$CH_2 = CCH_3 - CCH_3 = CH_2$	226	20 300	Alcool etilic
4	$CH_2 = CCH_3 - CH = CH_2$	222	22 800	Alcool etilic
5	$CH_3CH = CH - CH = CHCH_3$	226	23 800	Alcool etilic
6	$(CH_3)_2C = CH - CCH_3 = CH_2$	231	10 000	Alcool etilic
7	$CH_3CH = CCH_3 - CCH_3 = CH_2$	231	19 200	Alcool etilic
8	$(CH_3)_2C = CH - CH = CH_2$	232	22 400	Alcool etilic

5.5. Acetilena și compușii poliacetilenici

Formula structurală a moleculei de acetilenă este de forma H—C≡C—H. În starea fundamentală această moleculă este liniară. Învelișul electronic al acestei molecule constă din electronii 1*s* ai atomilor de hidrogen și din electronii 2*s* și 2*p* ai atomilor de carbon. Electronii atomilor de carbon au o hibridizare *sp*, la care s-a ajuns în modul următor. În primul rînd s-a neglijat diferența dintre energiile orbitalilor 2*s* și 2*p* ai atomului de carbon. Din funcțiile lor de undă se pot forma combinații liniare (adică se hibridizează funcțiile), care sînt reciproc ortogonale. În cazul acetilenei, electronii sp_z formează legăturile σ ale grupărilor CH și CC, iar electronii $2p_x$ și $2p_y$, ai atomilor de carbon, formează legăturile π în două planuri reciproc perpendiculare.

Păstrînd notaţiile pentru orbitalii moleculari, în cazul acetilenei există următorii orbitali legaţi

$$\psi_1 = \pi_{ux} = 2p_x(C_1) + 2p_x(C_2),$$
$$\psi_2 = \pi_{uy} = 2p_y(C_1) + 2p_y(C_2). \qquad (5.17)$$

Funcţiile de undă corespunzătoare sînt antisimetrice (impare) în raport cu centrul de simetrie.

Orbitalii atomilor $2p$ pot forma şi orbitali moleculari difuzi, simetrici (pari) în raport cu centrul de simetrie

$$\psi_1^* = \pi_{gx}^* = 2p_x(C_1) - 2p_x(C_2),$$
$$\psi_2^* = \pi_{gy}^* = 2p_y(C_1) - 2p_y(C_2). \qquad (5.18)$$

Prin absorbţia de radiaţie electromagnetică molecula de acetilenă trece într-o stare excitată, adică electronii care ocupă orbitalii moleculari legaţi trec în stările electronice corespunzătoare orbitalilor difuzi. Configuraţia electronică a acetilenei în starea fundamentală este $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2$. Aceasta este o stare de singlet, deoarece pe fiecare orbital molecular se află doi electroni şi, prin urmare, spinii lor trebuie să fie antiparaleli. În plus, orbitalii, π_x şi π_y se află în două planuri reciproc perpendiculare. Conform teoriei orbitalilor moleculari, în prima aproximaţie, aceştia nu vor interacţiona, iar energiile lor sînt egale şi analoage cu cele corespunzătoare stărilor electronice ale etilenei

$$E_1(\pi_{ux},\ \pi_{uy}) = \alpha' + \beta',$$
$$E_2(\pi_{gx}^*,\ \pi_{gy}^*) = \alpha' - \beta'. \qquad (5.19)$$

Valoarea integralei de rezonanţă, β', este mai mare decît β, pentru că lungimea legăturii dintre atomii de carbon, la acetilenă, este 1,20 Å, faţă de 1,33 Å la etilenă, ceea ce duce la o suprapunere mai mare a orbitalilor atomici $2p_x$ şi $2p_y$.

Molecula de acetilenă absoarbe slab de la 250 la 210 nm şi mult mai puternic în domeniul spectral 152—210 nm. Un număr de benzi de absorbţie apare la lungimi de undă mai scurte (circa 152 nm). Banda de la lungimi de undă mai mari este atribuită unei tranziţii în urma căreia molecula de acetilenă trece într-o stare excitată, stare în care molecula se consideră plană, adică atomii de hidrogen s-ar afla într-o poziţie trans [107]. Schema nivelelor de energie, pentru molecula de acetilenă este dată în figura 5.3.

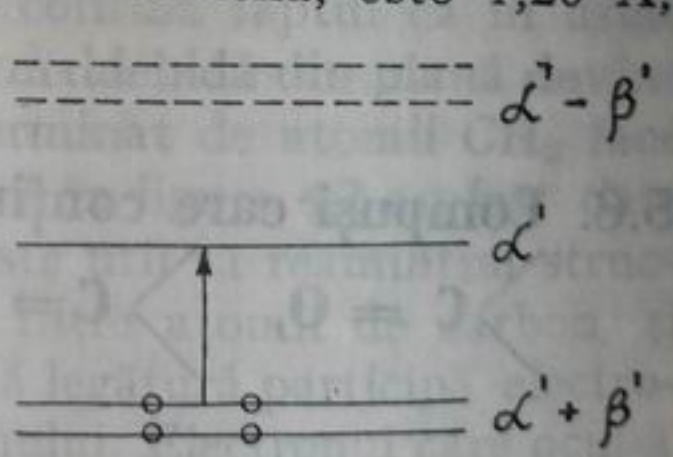


Fig. 5.3. Schema nivelelor electronice ale acetilenei.

Trecînd la spectrele electronice de absorbție ale compușilor poliacetilenici, o caracteristică importantă a acestor spectre o constituie o bandă electronică deosebit de intensă, cu o structură de vibrație foarte pronunțată. Maximul de vibrație, care se găsește la lungimi de undă mai mari, este cel mai intens. Celelalte benzi de vibrație au o intensitate care se micșorează continuu odată cu creșterea frecvenței. Distanța dintre maximele benzilor de vibrație este de aproximativ 2000 cm^{-1}. Această distanță se micșorează odată cu creșterea gradului de conjugare.

Compușii poliacetilenici mai au și o a doua bandă electronică de intensitate mai slabă, care se găsește însă la frecvențe mai mici. Și această bandă are o structură de vibrație destul de pronunțată. Pozițiile maximelor acestor benzi, pentru unii compuși poliacetilenici, sînt date în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4

Pozițile maximelor benzilor electronice de intensitate mai mică pentru compușii poliacetilenici, $R-(C\equiv C)_n-R$

R	n	λ_{max} nm	k_{max}	Distanța dintre benzile de vibrație, cm^{-1}	Solventul	Referința bibliografică
CH_3	2	236	330	1920	Alcool etilic	[108]
$C_6-C_4H_9$	2	239	390	2250	Alcool etilic	[108]
tri $-C_4H_9$	2	239	460	2160	Alcool metilic	[109]
tri $-C_4H_9$	3	283	—	2260	Alcool metilic	[109]
tri $-C_4H_9$	4	330	373	2115	Alcool metilic	[109]
tri $-C_4H_9$	6	395	192	2170	Alcool metilic	[109]

5.6. Compuși care conțin grupări atomice de tipul $>C=O$, $>C=S$, $-NO_2$, $-N=O$

Un număr foarte mare de cromofori de tipul $>C=O$, $>C=S$, $-NO_2$, $-N=O$ face parte dintr-o categorie de grupări atomice cu legături multiple. O caracteristică generală a acestor cromofori este aceea că absorbția de radiație electromagnetică, de la lungimi de undă mari, se datorește unei tranziții electronice de tipul $n-\pi^*$, adică, la această

tranziție participă un electron de pe un orbital nelegat al atomului cu caracter bazic, care poate trece pe un orbital antilegătură π^*, din legătura multiplă.

De asemenea, mai sînt posibile și tranzițiile elctronice $n \rightarrow \sigma^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$. Acestora le corespund benzi electronice de absorbție în domeniul lungimilor de undă scurte. Totuși, pentru toți compușii care conțin cromofori de tipul indicat mai sus, banda electronică ce corespunde tranziției $n \rightarrow \pi^*$ este cel mai ușor de identificat. Argumentele care se pot aduce în favoarea acestei afirmații sînt următoarele: benzile sînt de intensitate mică și suferă deplasări spectrale importante atunci cînd substanța este solvită în diferiți solvenți. Benzile își modifică poziția și intensitatea datorită influenței substituenților.

Să ne oprim, în continuare, mai în detaliu, asupra unor compuși reprezentativi cu grupări de tipurile enumerate mai sus.

5.6.1. Aldehide și cetone

Spectrul electronic de absorbție al formaldehidei conține mai multe benzi. Banda de la 155,5 nm este o bandă foarte intensă și aparține tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$. Aceasta este o tranziție între două stări electronice de singlet. În domeniul spectral 170—200 nm formaldehida mai prezintă o bandă de absorbție, care este atribuită unei tranziții $n \rightarrow \sigma^*$. Banda dinspre lungimi de undă mari ($\lambda_{max} \approx 295$ nm) este de intensitate slabă și aparține tranziției electronice $n \rightarrow \pi^*$. De fapt, această tranziție este interzisă de regulile de simetrie, adică la trecerea moleculei în starea electronică excitată simetria configurației de echilibru a nucleelor nu se păstrează ($^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$). Indicele 1 în stînga sus indică multiplicitatea stării electronice respective. Cercetările cofirmă faptul că în urma tranziției electronice $n \rightarrow \pi^*$, molecula de formaldehidă din plană devine de forma unei piramide în care planul determinat de atomii CH_2 face un unghi de 20° cu legătura C=O. Cu toate că în figura 4.2 au fost date tipurile de orbitali în cazul formaldehidei, este util să reamintim structura electronică a grupării atomice C=O. Între atomii de carbon și de oxigen se formează o legătură σ. La această legătură participă electronul care ocupă orbitalul atomic $2p_x$ al oxigenului. Electronul care ocupă orbitalul atomic $2p_z$ participă la formarea legăturii π. Cei doi electroni ai oxigenului, care au mai rămas, ocupă orbitalul atomic $2p_y$ și formează perechea de electroni neparticipanți. Orbitalul atomic nelegat, $2p_y$, se găsește în planul determinat de axele x și y și este perpendicular pe linia legăturilor C=O și pe axa orbitalului $2p_z$ (fig. 5.4).

În stare excitată, molecula de formaldehidă este tot de forma unei piramide, iar unghiul dintre planul determinat de CH_2 și legătura C=O este, de data aceasta, de 35° [110]. Această stare corespunde unei tran-

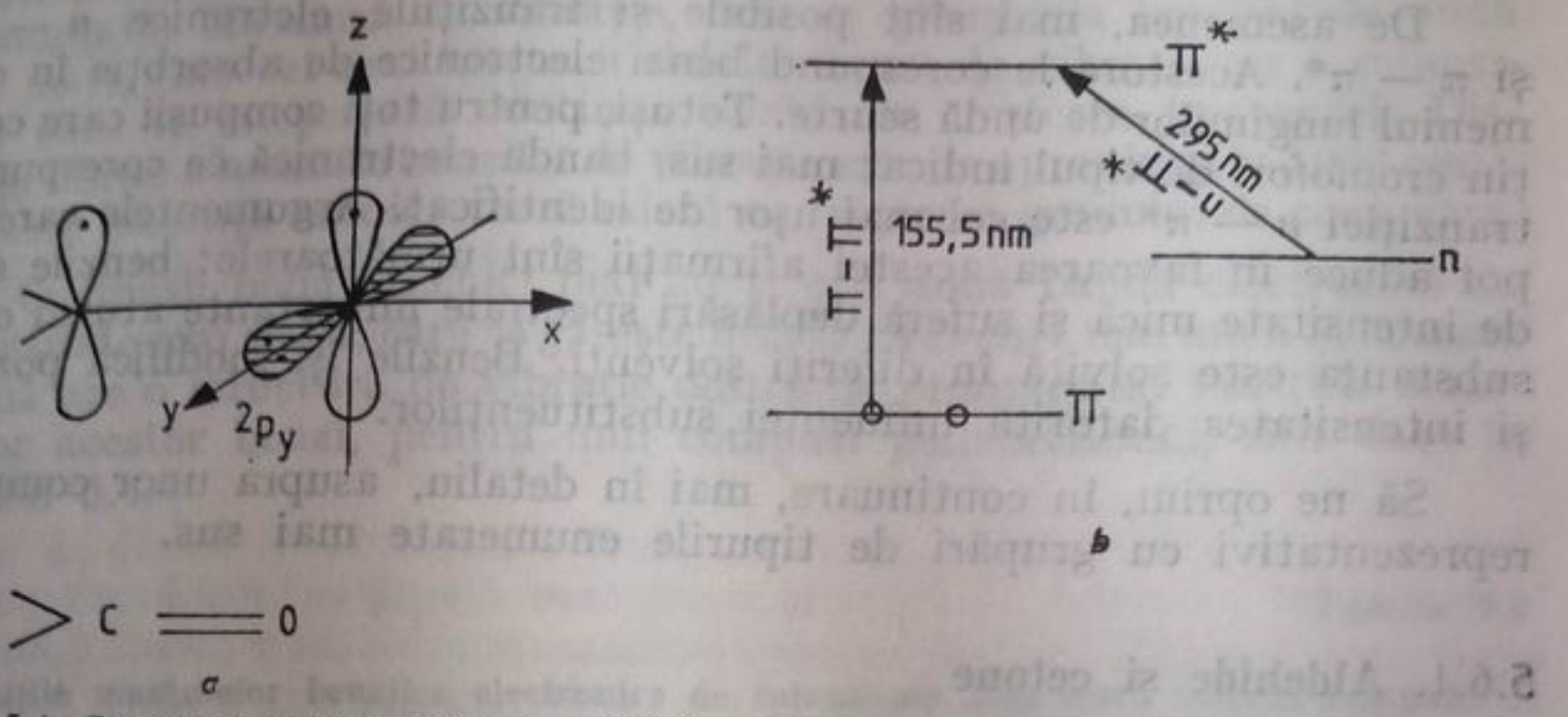


Fig. 5.4. Structura electronică a grupării C = O (a) și schema nivelelor energetice, care corespund tranzițiilor $\pi - \pi^*$ și $n - \pi^*$ în cazul formaldehidei (b).

ziții dintr-o stare electronică de singlet, într-o stare electronică de triplet. Momentul de dipol al tranziției este orientat de-a lungul axei grupării carbonilice.

Cetonele și aldehidele nesaturate au două benzi electronice de absorbție. Una dintre ele (cea mai intensă) se află în domeniul 220—260 nm și corespunde tranziției $\pi - \pi^*$, iar cealaltă are maximul de absorbție la aproximativ 320 nm și corespunde tranziției $n - \pi^*$. Pozițiile și intensitățile benzilor $n - \pi^*$, din spectrele electronice ale acestor compuși sînt mult mai sensibile la modificarea condițiilor de mediu și la influența substituenților. În cazul formaldehidei substituenți ca alchili, halogeni sau grupări hidroxilice deplasează banda electronică $n - \pi^*$ spre lungimi de undă mai scurte. După cum a reieșit din aplicarea metodei orbitalilor moleculari de explicare a spectrelor electronice, deplasarea benzii $n - \pi^*$ spre frecvențe mari se datorește efectului de rezonanță (R) și efectului inductiv (I).

Un efect inductiv pozitiv (+I) poate fi produs de un substituent de tipul alchil, care determină o creștere a energiei orbitalului molecular, determinat de substituent (n), iar acest efect duce la scăderea potențialului de ionizare. Ca rezultat, banda $n - \pi^*$ se deplasează spre roșu. Se observă că efectul de rezonanță și efectul inductiv pozitiv au influențe contrare asupra benzii electronice $n - \pi^*$. Efectele inductive negative (—I) sînt determinate de substituenți ca halogenii, grupările

hidroxilice și aminele. Acești substituenți fac ca energia orbitalului molecular (n), din starea electronică inferioară, să fie mai mică, iar potențialul de ionizare să crească în mod corespunzător. În consecință, banda electronică $n - \pi^*$ se deplasează spre frecvențe mari. În tabelul 5.5 sînt date deplasările benzilor $n - \pi^*$ datorită efectelor discutate mai sus, pentru o serie de compuși carbonilici saturați. Din tabelul 5.5

Tabelul 5.5

Tranziții $n - \pi^*$ în spectrele electronice ale aldehidelor și cetonelor saturate

Compusul ($X_1 - CO - X_2$)	λ_{max}	Efecte de substituent		k_{max}	Solventul	Potențialul de ionizare eV	Referința bibliografică
		X_1	X_2				
HCOH	2950			10	vapori	10,87	[111]
$HCOCH_3$	2900		$+R, +I$	10	vapori	10,21	[111]
$ClCOCH_3$	2400	$-I, +R$	$+R, +I$	40	*n*-heptan	11,02	[112]
$BrCOCH_3$	2500	$-I, +R$	$+R, +I$	90	*n*-heptan	10,55	[112]
NH_2COCH_3	2050	$-I, +R$	$+R, +I$	160	metanol	9,77	[113]
$HSCOCH_3$	2190	$-I, +R$	$+R, +I$	2200	ciclohexan	10,00	[114]

se vede că toți substituenții determină deplasări spre frecvențe mari ale maximului benzii electronice $n - \pi^*$. Chiar dacă este prezent și efectul inductiv pozitiv, efectul de rezonanță este predominant. Merită amintit și faptul că cetonele ciclice (de exemplu, ciclohexanona) absorb cam în același domeniu spectral ca și cetonele aciclice cu substituenți alchilici.

Există totuși și substituenți care determină deplasarea benzilor electronice $n - \pi^*$ ale aldehidelor și cetonelor nesaturate, spre lungimi de undă mari. Acești substituenți sînt grupările nesaturate, vinil sau fenil. Cînd acești substituenți formează un sistem conjugat cu gruparea carbonil a cetonei, banda $n - \pi^*$ se deplasează spre roșu (v. tab. 5.6)

Analizînd datele din tabelul 5.6 se observă că valorile potențialelor de ionizare pentru compușii prezentați rămîn aproximativ constante. Acest fapt poate duce la afirmația că energiile orbitalilor moleculari, din starea de bază, determinați de perechea de electroni neparticipanți, rămîn aproape neschimbate. Rezultă deci că deplasarea benzilor $n - \pi^*$ spre roșu, datorită substituenților amintiți mai sus, trebuie să fie determinată de valorile mai mici ale energiilor orbitalilor moleculari π^* în

Caracteristicile spectrale ale benzilor de absorbție de la lungimi de undă mari ($n - \pi^*$) ale unor cetone și aldehide nesaturate

Compusul	Potențialul de ionizare eV	λ_{max} Å	k_{max}	Solventul	Referința bibliografică
$H \cdot CO \cdot H$	10,9	2880	10	Apă	[115]
$H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	10,0	2780	10	Apă	[116]
$H \cdot CO \cdot CH{:}\,CH \cdot CH_3$	9,73	3100	30	Apă	[116]
$H \cdot CO \cdot C_6H_5$	9,53	3200	50	Etanol	[116]
$H \cdot CO \cdot CH{:}\,CH_2$	10,1	3150	30	Apă	[117]
$H \cdot CO \cdot CH{:}\,CH \cdot CH{:}\,CH_2$	—	3250	50	Etanol	[118]
$C_7H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	9,75	3300	180	Etanol	[119]

starea electronică excitată. Experimental s-a constat că nivelele de energie ale orbitalilor moleculari π^* sînt cu atît mai scăzute (le corespund energii mai mici), cu cît numărul de legături dublu conjugate este mai mare.

Ca exemplu, în figura 5.5 sînt date spectrele electronice de absorbție ale aldehidei acrilice ($CH_2=CH-CH=O$) și aldehidei crotonice ($CH_3-CH=CH-CH=O$), iar în figura 5.6 este dat spectrul electronic de absorbție al benzofenonei solvită în alcool etilic.

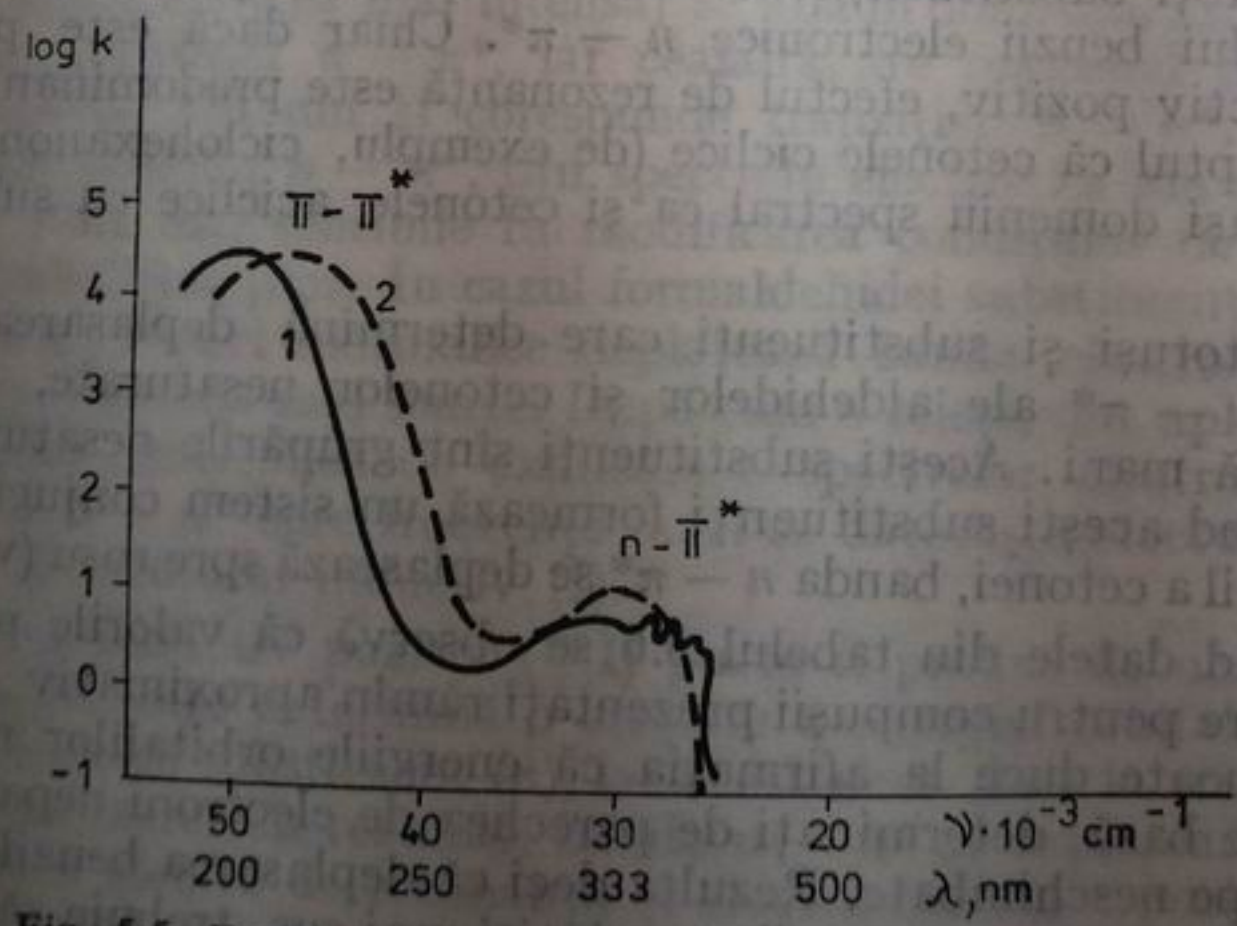


Fig. 5.5. Benzile electronice de absorbție ale compușilor: 1) $CH_2=CH-CH=O$; 2) $CH_3-CH=CH-CH=O$ [121].

Deplasarea spre roșu a benzii $n \rightarrow \pi^*$ în cazul benzofenonei se explică în modul următor. Existența grupărilor fenilice duce la creșterea conjugării pentru electronii π. Din această cauză, rezultă o micșorare considerabilă a energiei orbitalului molecular de antilegătură (cel mai de jos), π^*, al grupării carbonil.

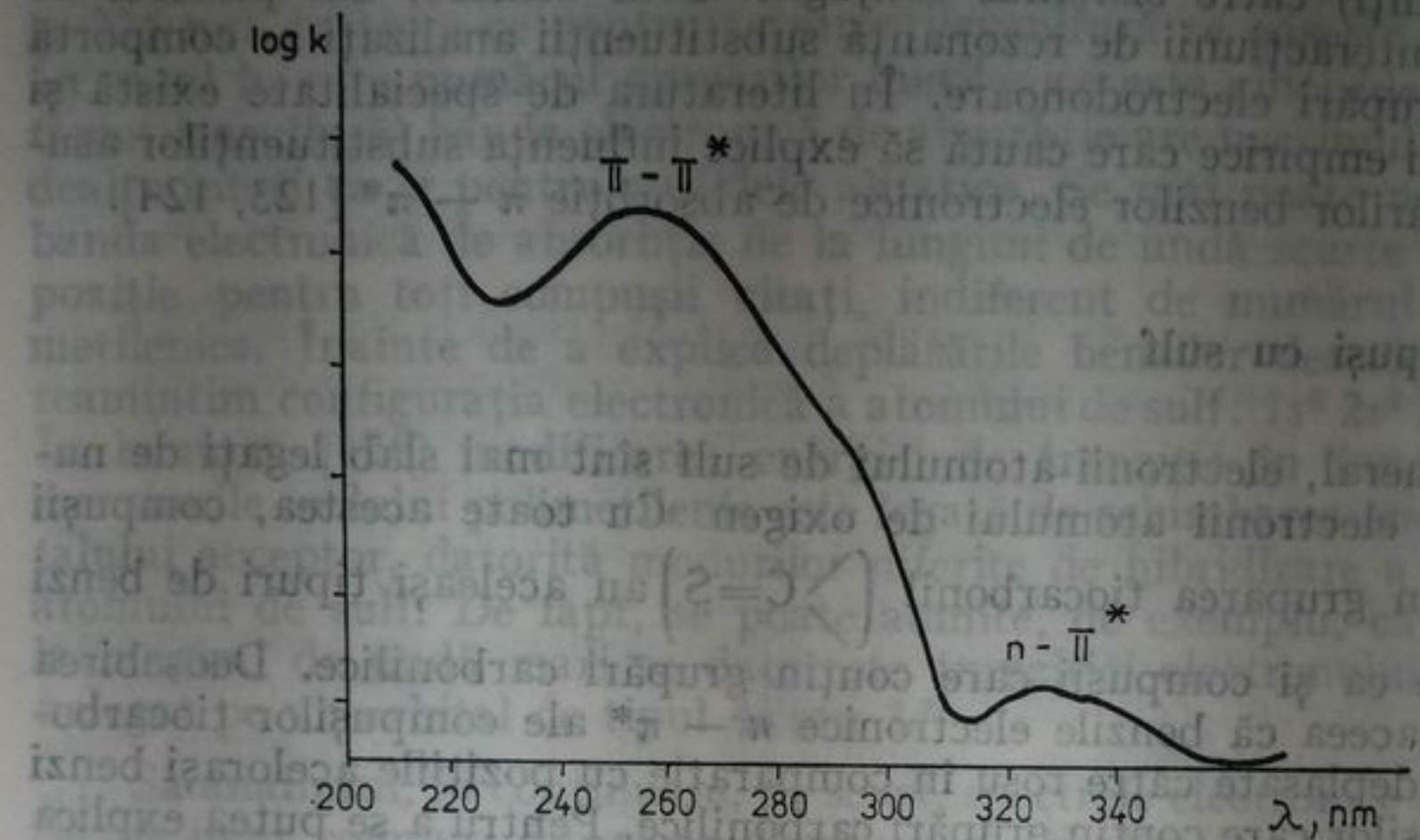


Fig. 5.6. Spectrul electronic de absorbție al benzofenonei ($C_6H_5 - CO - C_6H_5$) în soluție de alcool etilic.

Compușii moleculari care au în structura lor moleculară două grupări carbonilice conjugate prezintă spectre electronice de absorbție mai complicate, din cauza interacțiunii celor două perechi de electroni neparticipanți. În asemenea compuși teoretic ar trebui să existe două stări electronice descrise de doi orbitali moleculari nelegați (n) și încă două stări electronice, descrise de orbitalii moleculari π^*. Există deci posibilitatea ca în spectrul de absorbție să apară patru benzi $n \rightarrow \pi^*$. Totuși, cei doi orbitali de tipul n ar trebui să interacționeze foarte puternic pentru a apărea două benzi distincte $n \rightarrow \pi^*$. Din cercetări experimentale s-a tras concluzia că interacțiunea celor doi orbitali moleculari amintiți este relativ slabă, chiar și în cazul cis-α, β-dicetonelor deoarece în spectru apar numai două benzi care aparțin tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ [120]. Astfel, în spectrul electronic de absorbție al acetilacetonei, cele două benzi care aparțin tranziției $n \rightarrow \pi^*$ apar la 280 nm ($k = 20$) și la 420 nm ($k = 10$). Spectrul a fost obținut în alcool etilic [122].

Cetonele α, β nesaturate au în spectrul electronic și o bandă de intensitate mare, care aparține tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$. Această bandă se găsește în intervalul spectral 210—230 nm. Dacă se ia în considerare și

efectul substituenților bazici (adică atomi sau grupări atomice care au perechi de electroni neparticipanți), atunci trebuie ținut cont de interacțiunea perechii de electroni neparticipanți cu electronii π. Influența substituenților duce la o interacțiune de rezonanță, în urma căreia se produce o migrare parțială a sarcinii electronice (a perechii de electroni neparticipanți) către sistemul conjugat. Prin urmare, din punctul de vedere al interacțiunii de rezonanță substituenții analizați se comportă ca niște grupări electrodonoare. În literatura de specialitate există și unele reguli empirice care caută să explice influența substituenților asupra deplasărilor benzilor electronice de absorbție $\pi \rightarrow \pi^*$ [123, 124].

5.6.2. Compuși cu sulf

În general, electronii atomului de sulf sînt mai slab legați de nucleu decît electronii atomului de oxigen. Cu toate acestea, compușii care conțin gruparea tiocarbonil $\left(\rangle C{=}S\right)$ au aceleași tipuri de benzi electronice ca și compușii care conțin grupări carbonilice. Deosebirea constă în aceea că benzile electronice $n \rightarrow \pi^*$ ale compușilor tiocarbonilici sînt deplasate către roșu în comparație cu pozițiile acelorași benzi ale compușilor care conțin grupări carbonilice. Pentru a se putea explica deplasarea spre roșu a benzii $n \rightarrow \pi^*$ trebuie admis că orbitalul de nelegătură al atomilor de sulf are o energie suficient de mare, iar nivelul energetic ce corespunde orbitalului π^* este suficient de scăzut, datorită electronegativității mai mici a sulfului în comparație cu cea a oxigenului. De fapt, această explicație este echivalentă cu afirmația făcută încă la începutul acestei subdiviziuni.

Un argument în favoarea celor afirmate îl constituie spectrul electronic de absorbție al tiobenzofenonei. Banda electronică dinspre lungimi de undă mari se află la 599 nm (substanța este solvită în alcool izopropilic). Această bandă aparține tranziției electronice $n \rightarrow \pi^*$. Pentru benzofenonă, aceeași bandă se găsește la 330 nm (v. tab. 5.6). Unul dintre argumentele aduse pentru explicarea deplasării acestei benzi a fost acela că orbitalului molecular π^* îi corespunde o energie relativ scăzută în compușii care conțin sulf. Același fapt determină și deplasarea benzii ce aparține tranziției electronice $\pi \rightarrow \pi^*$ tot spre roșu. De fapt, în acest fel este explicată apariția unei benzi electronice intense ($k = 5\,000{-}15\,000$) în spectrele tiocarbonaților și ale acizilor tiocarboxilici, în domeniul spectral 230—310 nm [125]. Dacă în grupările tiocarbonilice apar substituenți de tipul NH_2 (adică grupări atomice bazice), atunci banda electronică ce apaține tranziției $n \rightarrow \pi^*$ se deplasează spre lungimi de undă scurte. Această deplasare spre frecvențe mari este

determinată de aceleași efecte ca și în cazul cetonelor sau aldehidelor substituite cu grupări bazice (v. tab. 5.5).

Poziția și intensitatea benzii electronice de absorbție dinspre lungimi de undă mari, din spectrele sulfurilor ciclice, depind de dimensiunile inelului polimetilenic. Astfel, pentru trimetilensulfură ea se găsește la 275 nm, în timp ce pentru tetrametilensulfură se găsește la 240 nm. În cazul în care numărul grupărilor metilenice este cinci (de pildă pentametilensulfură) banda electronică de absorbție are maximul la 229 nm, dealtminteri ca și pentru sulfidele alifatice. Se mai poate menționa că banda electronică de absorbție de la lungimi de undă scurte are aceeași poziție pentru toți compușii citați, indiferent de numărul grupărilor metilenice. Înainte de a explica deplasările benzilor descrise mai sus, reamintim configurația electronică a atomului de sulf: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$. În lucrarea [126] modificarea energiei de tranziție în funcție de dimensiunile inelului polimetilenic este legată de schimbarea energiei orbitalului acceptor, datorită modurilor diferite de hibridizare a orbitalilor atomului de sulf. De fapt, se poate admite, de exemplu, că banda de la lungimi de undă mari se datorește tranziției electronului de tip p, nelegat pe un orbital de tipul $4s$ sau $3d$.

Să analizăm, în continuare, pe scurt, spectrele electronice de absorbție ale unor compuși din clasa disulfurilor. Disulfurile alifatice de tipul $R—S—S—R$ au o bandă de absorbție la 250 nm ($k \approx 550$). În spectrele electronice ale disulfurilor ciclice această bandă se deplasează spre lungimi de undă mari, odată cu micșorarea dimensiunilor inelului. Pentru compuși de forma $(CH_2)_nS_2$, în care n este 3, 4 și 5, pozițiile maximelor benzilor dinspre lungimi de undă mari corespund la 334 nm, 300 nm și 250 nm [126]. Deplasarea acestei benzi spre lungimi de undă mari, odată cu micșorarea numărului de grupări metilenice este însoțită de micșorarea intensității ei. Pentru explicarea acestui fenomen se admite că electronii de tip p, nelegați, ai atomilor vecini de sulf, se resping, ceea ce determină o configurație spațială neplană pentru o disulfură cu ciclul deschis. Unghiul dintre cele două plane determinate de grupările $R—S—S$ se admite că este egal cu 90°. În disulfurile ciclice se poate aștepta ca mărimea acestui unghi să fie mai mică, deoarece orbitalii p ai atomilor vecini de sulf se suprapun și, în consecință, energia acestora crește. Prin urmare, rezultă că se va micșora și energia necesară tranzițiilor de pe acești orbitali.

În privința substituenților s-au constat următcarele. Dacă substituentul are o legătură dublă, iar aceasta se află într-o poziție β sau γ față de atomul de sulf, atunci banda electronică a sulfurilor de la 210 nm se deplasează pînă la 220 nm. Pentru a se putea explica această deplasare spre roșu, trebuie luată în considerare interacțiunea dintre elec

tronii π ai legăturii duble cu electronii de pe orbitalul $3d$ al atomului de sulf. În realitate, norii electronici ai orbitalilor amintiți se suprapun suficient de mult. În același timp, se pot produce și interacțiuni care să ducă la efectul de superconjugare [127, 128].

Alți compuși cu sulf care prezintă un interes deosebit sînt sulfonele și sulfoxizii. Atomul de sulf are, în sulfone, toate cele șase valențe satisfăcute. Dintre ele, patru participă la legăturile atomice S=O, iar celelalte două sînt satisfăcute de diferiți substituenți. În sulfoxizi sînt satisfăcute patru valențe ale atomului de sulf. Două dintre ele participă la formarea legăturii S=O, iar celelalte două sînt satisfăcute de diferiți substituenți.

Sulfonele alifatice nu prezintă benzi electronice de absorbție în ultravioletul apropiat și mijlociu. Această comportare este explicată prin lipsa perechii de electroni neparticipanți ai atomului de sulf. În acești compuși atomul de sulf are o încărcare pozitivă.

În sulfonele substituite lipsesc și unele interacțiuni intramoleculare, care se manifestă însă în sulfuri. Din această cauză, spectrele electronice de absorbție ale benzilmetilsulfonei și dibenzilsulfonei, de pildă, aproape că sînt identice cu cele ale benzenului.

Spectrele electronice de absorbție ale sulfoxizilor au o bandă relativ intensă ($k \approx 1\,500$) la 210 nm. Această bandă este atribuită tranziției $n - \pi^*$, deoarece în solvenți protici se deplasează spre frecvențe mari.

Atomii de sulf din sulfoxizi au atît perechea de electroni neparticipanți, cît și caracterul de încărcare pozitivă. Astfel, compusul metil-(2-metilalil)-sulfoxid, solvit în alcooli, absoarbe radiația electromagnetică de lungime de undă $\lambda = 210$ nm, iar solvit în ciclohexan absoarbe la 230 nm. Acest gen de absorbție este explicat prin tranziția electronului de pe orbitalul nelegat, n (determinat de perechea de electroni neparticipanți ai atomului de sulf), pe orbitalul difuz, π^*, al grupării sulfoxidice [127].

Compușii de tip aril sau diarilsulfoxid au spectre electronice de absorbție care se deosebesc mult de cel al benzenului. Se admite că acest lucru s-ar datora unor interacțiuni de rezonanță. Primul tip de interacțiune duce la trecerea electronilor neparticipanți de la atomul de sulf pe orbitalul vacant al inelului benzenic ce intră în structura moleculară a acestor compuși. Perechile de electroni neparticipanți ai atomilor de sulf din sulfoxizi ocupă orbitali hibrizi, care au un caracter pronunțat de orbitali s. Acest fapt este confirmat de structura sub formă de piramidă a compușilor. Partea de orbitali hibridizați care are caracter p interacționează cu orbitalii π ai inelului benzenic .Al doilea tip de interacțiuni care pot explica deosebirile mari dintre spectrele electronice de absorbție ale compușilor aril și benzen presupune trecerea electro-

nilor de pe orbitalii ocupați ai inelului benzenic pe orbitalii vacanți (neocupați) de tip d_π ai atomului de sulf.

Maximele unor benzi de absorbție pentru unii compuși de sulf solviți în diferiți solvenți sînt prezentate în tabelul 5.7.

Tabelul 5.7

Benzi electronice de absorbție în spectrele unor compuși cu sulf

Compusul	Solventul	Pozițiile maximelor λ_{max}, nm	k	Referința bibliografică
Dimetilsulfură	Alcool etilic	210	1 020	[129]
Dietilsulfură	Alcool etilic	210	180	[129]
Trimetilsulfură	Izooctan	218	600	[129]
		275	30	[129]
Tetrametilensulfură	Izooctan	219	800	[129]
		240	50	[129]
Pentametilensulfură	Alcool etilic	210	770	[129]
		229	177	[129]
Trimetilendisulfură	Alcool etilic	333	148	[129]
Tetrametilendisulfură	Alcool etilic	292	300	[129]
Tian	Alcool etilic	199	2 610	[130]
		211 (umăr)	1 570	[130]
		233 (umăr)	116	[130]
Pentametilentionă	Ciclohexan	504	10	[125], [131]
Difenilsulfonă	Alcool etilic	235	17 400	[105]
Difenilsulfoxid	Alcool etilic	233	14 100	[105]
		265	2 140	[105]

5.6.3. Compuși cu azot

Compușii cu azot care au unele proprietăți spectrale aparte sînt compușii care au în structura lor moleculară și gruparea atomică N=O, dintre ei făcînd parte compușii nitro și nitrozo, compușii nitrozoaminici etc. În spectrele electronice de absorbție ale acestor compuși apar benzi care sînt atribuite tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$. Aceste tranziții sînt condiționate atît de perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot cît și de cea a atomului de oxigen.

Așa, de exemplu, în stare de vapori molecula nitrozometan are o bandă electronică de absorbție relativ slabă ($k \approx 20$) la 675 nm. Această bandă se presupune că aparține tranziției $n \rightarrow \pi^*$. Orbitalul de nelegătură, n, poate fi al atomului de azot sau al atomului de oxigen. Se acceptă și posibilitatea participării unui orbital de nelegătură rezul-

tat în urma interacțiunii celor doi orbitali n ai atomilor de azot și de oxigen. Experimental s-a constatat, de asemenea, că substituenții de tip bazic sau alchil deplasează banda de la 675 nm spre lungimi de undă mai scurte. Același efect s-a observat și la compușii moleculari care conțin gruparea C=O.

Nitrozobenzenul are în spectrul electronic de absorbție o bandă la 766 nm. Aceasta este de aceeași natură cu banda nitrozometanului de la 766 nm, adică este atribuită tranziției $n - \pi^*$. Deplasarea puternică spre lungimi de undă mari a benzii nitrozobenzenului în comparație cu cea a nitrozometanului se datorește efectului de conjugare al grupării fenil, care face ca nivelul de energie ce corespunde orbitalului π^* să fie mult coborît.

Se consideră, de asemenea, că banda de la aprxoimativ 300 nm, care se observă în spectrele compușilor nitrozo, ar aparține tot unei tranziții $n - \pi^*$. Adică benzile de la lungimi de undă mari se atribuie tranziției $n_N - \pi^*$, iar cea de la lungimi de undă scurte tranziției $n_O - \pi^*$.

Conform celor expuse în lucrarea [132], compușii nitrozo cu o structură moleculară de forma X—N=O au spectre electronice de absorbție în care maximele benzilor ce aparțin tranziției $n_N - \pi^*$ se deplasează spre lungimi de undă scurte, în funcție de natura lui X, în ordinea:

$$R_3C—NO > RS—NO > Cl—NO > R_2N—NO > RO—NO > F—NO.$$

Această deplasare a maximelor benzilor se datorește electronegativității atomilor sau grupărilor X, care determină o stabilizare mai puternică a perechii de electroni neparticipanți ai azotului în starea fundamentală.

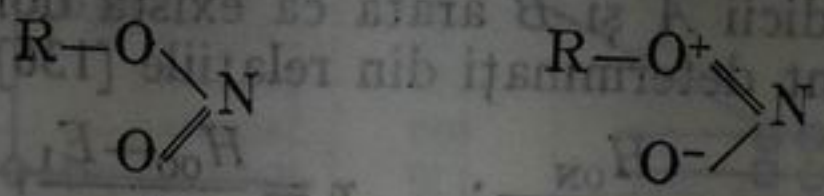
Același efect îl are și conjugarea grupei nitrozo cu atomul X, care conține perechea de electroni neparticipanți. Această conjugare duce la creșterea energiei orbitalului de antilegătură, π^*.

În spectrele electronice de absorbție ale compușilor moleculari în a căror structură intră legătura dublă N=O apar și benzi care sînt atribuite tranziției $\pi - \pi^*$. De exemplu, pentru compusul NOCl o asemenea bandă apare în intervalul spectral 1 400—1 600 Å.

Compușii moleculari cu o structură de forma RO—N=O, denumiți nitriți alifatici, au în ultravioletul apropiat două benzi electronice de absorbție. Una dintre ele se găsește la aproximativ 370 nm și este de intensitate slabă. Cealaltă, mult mai intensă, se află la 220 nm [133]. Banda de la 370 nm are o structură de vibrație destul de pronunțată.

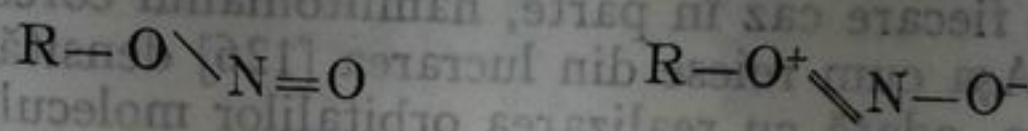
Studiile spectrofotometrice efectuate au arătat [134] că la schimbarea stării de agregare a compușilor cu o structură moleculară de forma RO—N=O, banda de absorbție de la 370 nm își modifică foarte puțin poziția. Același efect se produce și la modificarea naturii solventului.

În plus, în solvenți protici (de exemplu, alcooli) nu se observă acea deplasare a maximului benzii spre lungimi de undă scurte, caracteristică benzilor care sînt atribuite unei tranziții electronice $n \rightarrow \pi^*$. Faptul că structura de vibrație a benzii se păstrează atunci cînd se modifică starea de agregare, iar deplasările maximului benzii sînt mici atunci cînd se modifică natura solventului fac să se presupună că în starea excitată pot exista următoarele structuri, cu distribuții ale densităților electronice diferite



forma cis

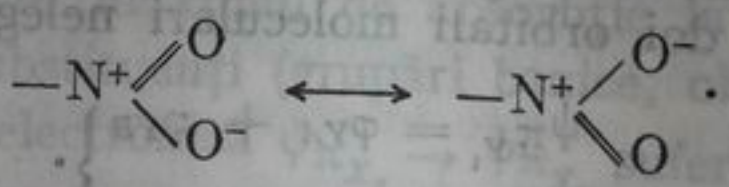
și



forma trans.

Aceleași benzi de absorbție se observă și în spectrele electronice ale compușilor cu o structură moleculară de forma: $R_2N-N=O$, cu deosebirea că banda de la 370 nm se comportă, de această dată, ca o bandă ce este atribuită unei tranziții electronice $n \rightarrow \pi^*$ [135].

În ceea ce privește gruparea nitro ($-NO_2$), de obicei, această grupare are următoarea structură



Atomul de azot este legat de trei atomi — doi atomi de oxigen și un atom al substituentului. Cele trei legături atomice formează unghiuri de 120° între ele, așa că se poate spune că este o hibridizare sp^2 a orbitalilor atomici ai azotului, care formează legături σ. Perechea de electroni liberă ocupă orbitalii de tip $2p$, care sînt perpendiculari pe planul grupării nitro.

Atomii de oxigen au doi orbitali hibridizați, de tip sp, orientați de-a lungul legăturii N—O. Unul dintre acești orbitali participă la formarea legăturii σ, iar celălalt orbital este ocupat de perechea de electroni neparticipanți. Electronii atomului de azot, care ocupă orbitalii $2p_x$, interacționează cu electronii atomului de oxigen, care ocupă orbitalii $2p_x$ ai acestuia din urmă. Datorită acestor interacțiuni, se formează trei orbitali moleculari. Dacă se admit numai electroni π din

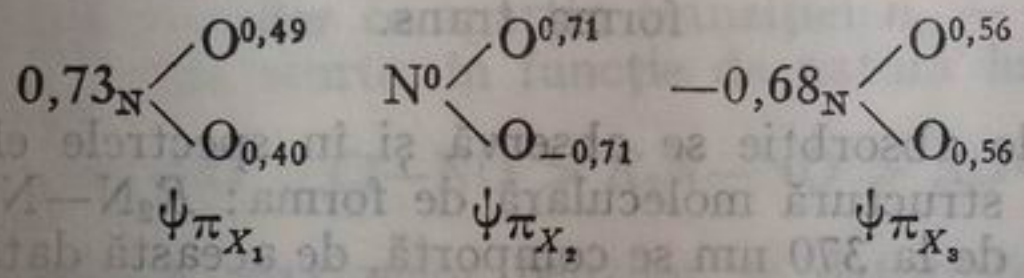
structura moleculară a grupărilor nitro, atunci cei trei orbitali moleculari pot fi scriși sub forma

$$\left.\begin{aligned}\psi\pi_{X_1} &= \varphi_{XA} + \lambda\varphi_{XN} + \varphi_{XB}\\ \psi\pi_{X_2} &= \varphi_{XA} - \varphi_{XB}\\ \psi\pi_{X_3} &= \varphi_{XA} - \eta\varphi_{XN} + \varphi_{XB}\end{aligned}\right\}. \tag{5.20}$$

În relațiile (5.20) indicii A și B arată că există doi atomi de oxigen. Coeficienții λ și η sînt determinați din relațiile [136]

$$\lambda = -\frac{H_{ON}}{H_{OO}-E_3}; \qquad \eta = \frac{H_{OO}-E_1}{H_{ON}}, \tag{5.21}$$

în care indicii O și N se referă la atomii de oxigen și de azot. Termenii H reprezintă, în fiecare caz în parte, hamiltonianul corespunzător orbitalilor atomici. Așa cum reiese din lucrarea [126] densitățile electronice în gruparea nitro, odată cu realizarea orbitalilor moleculari, sînt următoarele



Perechea de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen ocupă orbitalii $2p$, orbitali care se găsesc în planul grupării nitro. Acești orbitali ai celor doi atomi de oxigen, A și B, pot interacționa între ei, și în consecință, apar doi orbitali moleculari nelegați, dați de relațiile

$$\left.\begin{aligned}\psi\pi_{Y_1} &= \varphi_{YA} + \varphi_{YB}\\ \psi\pi_{Y_2} &= \varphi_{YA} - \varphi_{YB}\end{aligned}\right\}. \tag{5.22}$$

Ținînd cont de cele spuse pînă în prezent despre gruparea nitro, dispunerea orbitalilor moleculari poate fi reprezentată ca în figura 5.7.

Banda electronică de absorbție a nitrometanului, de la 280 nm, este atribuită unei tranziții $n \to \pi^*$ și se constată că ea apare în același interval spectral ca și banda care corespunde tranziției $n \to \pi^*$ din spectrul electronic al acetaldehidei. S-a observat și în cazul compușilor nitro că introducerea unui substituent bazic deplasează banda electronică de la 280 nm spre lungimi de undă mai scurte, iar introducerea unei grupări fenilice face ca aceeași bandă să se deplaseze spre lungimi de undă mari. Aceste efecte, care determină deplasările amintite, sînt de aceeași natură ca și cele analizate în cazul compușilor care conțin gruparea carbonil.

Substituirea unei grupări vinilice în nitrometan [137] face ca banda electronică de absorbție, care a fost atribuită tranziției $n \rightarrow \pi^*$, să dispară. Acest fapt poate fi explicat dacă se admite că banda $n \rightarrow \pi^*$

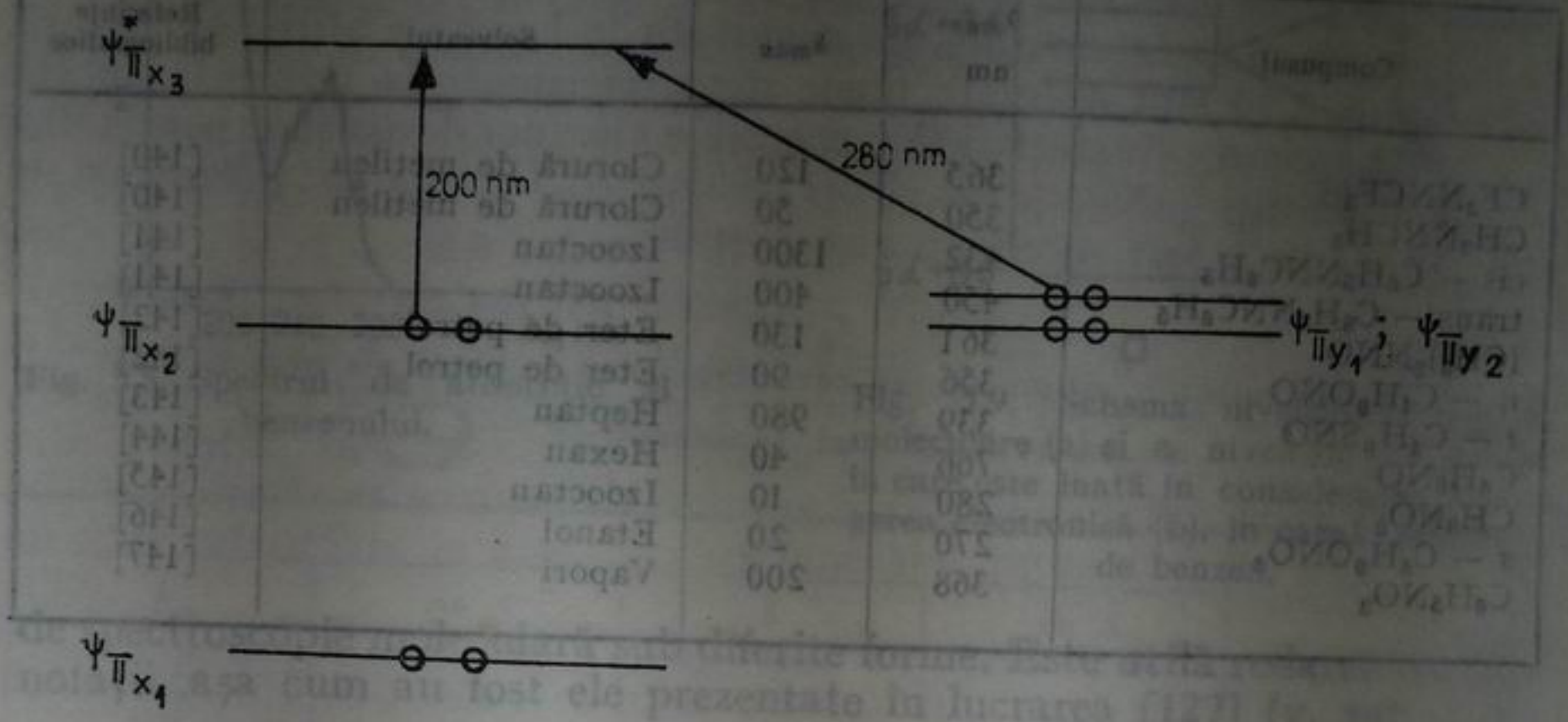


Fig. 5.7. Dispunerea nivelelor energetice pentru gruparea nitro.

se suprapune cu banda $\pi \rightarrow \pi^*$, care este mult mai intensă și care suferă o deplasare spre lungimi de undă mari. În spectrul electronic de absorbție al nitrometanului în stare de vapori, banda ce aparține tranziției $\psi_{\pi x_2} \rightarrow \psi_{\pi x_3}$ are maximul de absorbție la 198 nm [138]. Prin introducerea unor substituenți (grupări bazice, olefine conjugate, grupări fenilice) banda electronică $\psi_{\pi x_2} \rightarrow \psi_{\pi x_3}$ suferă deplasări spre frecvențe mici. Aceeași bandă, în spectrele nitroolefinelor solvite în *n*-hexan, are maximul de absorbție în intervalul spectral 220—250 nm [105].

În spectrul nitrobenzenului banda ce corespunde unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$ este de intensitate mică ($k \approx 120$) și are maximul de absorbție la aproximativ 330 nm. În același spectru apare și o bandă de intensitate mult mai mare ($k \approx 8\,000$), cu maximul de absorbție la aproximativ 260 nm. Așa cum se arată în lucrarea [139], această bandă a fost atribuită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ cu transfer de sarcină de la inelul benzenic (ca donor) la gruparea nitro (ca acceptor).

Pozițiile maximelor benzilor $n \rightarrow \pi^*$ pentru a serie de compuși azo, nitro și nitrozo, solviți în diferiți solvenți, sînt date în tabelul 5.8.

Tabelul 5.8

Maximele benzilor dinspre lungimi de undă mari (atribuite tranziției $n \to \pi^*$) ale unor compuși cu azot

Compusul	λ_{max} nm	k_{max}	Solventul	Referințe bibliografice
CF_3NNCF_3	365	120	Clorură de metilen	[140]
CH_3NNCH_3	350	50	Clorură de metilen	[140]
cis – $C_6H_5NNC_6H_5$	432	1300	Izooctan	[141]
trans – $C_6H_5NNC_6H_5$	450	400	Izooctan	[141]
$(CH_3)_2NNO$	361	130	Eter de petrol	[142]
n – C_4H_9ONO	356	90	Eter de petrol	[142]
t – C_4H_9SNO	339	980	Heptan	[143]
C_6H_5NO	766	40	Hexan	[144]
CH_3NO_2	280	10	Izooctan	[145]
s – $C_4H_9ONO_2$	270	20	Etanol	[146]
$C_6H_5NO_2$	368	200	Vapori	[147]

5.7. Benzenul și derivații săi

În spectrul electronic al benzenului se observă trei benzi de absorbție (fig. 5.8) [152]. Banda de la lungimi de undă mari ($k \approx 160$) prezintă o structură de vibrație foarte pronunțată și are maximul la 256 nm, atunci cînd benzenul se găsește în stare de vapori. Analiza structurii de vibrație permite ca această bandă să fie atribuită tranziției interzise $^1A_{1g} \to {}^1B_{2u}$. Interacțiunile electronice și cele de vibrație fac ca tranziția $^1A_{1g} \to {}^1B_{2u}$ să devină permisă. Banda de la 203 nm ($k \to 8\,000$) este atribuită tot unei tranziții interzise, și anume tranziției $^1A_{1g} \to {}^1B_{1u}$. În fine, banda de la lungimi de undă scurte are maximul la 180 nm ($k \approx 60\,000$) și este atribuită tranziției permise $^1A_{1g} \to {}^1E_{1u}$. Nivelul energetic $^1E_{1u}$ prezintă dublă degenerare. Conform celor expuse în secțiunea 4.3, în care este dată metoda orbitalilor moleculari de explicare a spectrelor electronice, schema tranzițiilor electronice între nivelele moleculare ale benzenului poate fi de forma din figura 5.9. Benzile date mai sus apar în spectrele electronice ale tuturor derivaților de benzen. De-a lungul anilor aceste benzi au fost notate în literatura

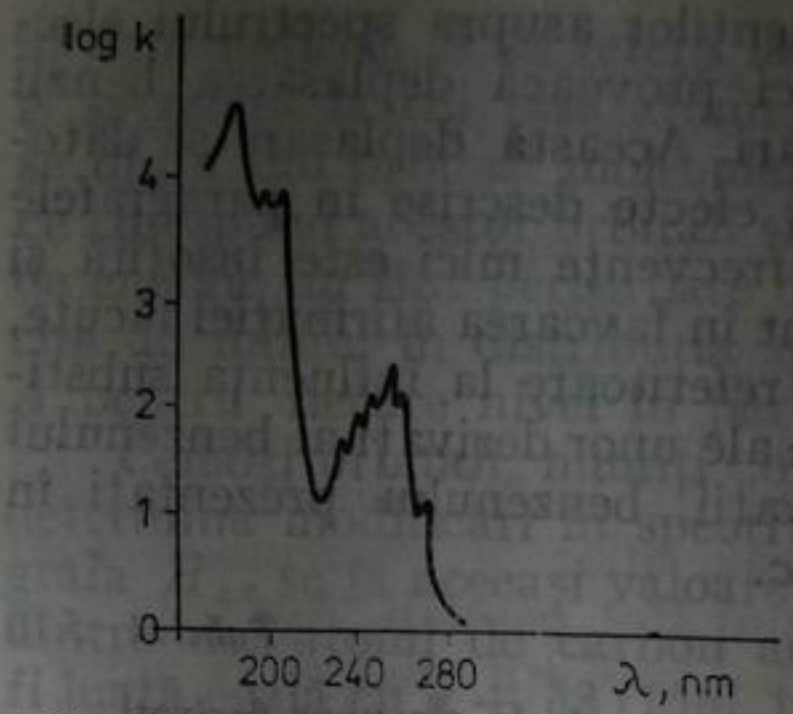


Fig. 5.8. Spectrul de absorbție al benzenului.

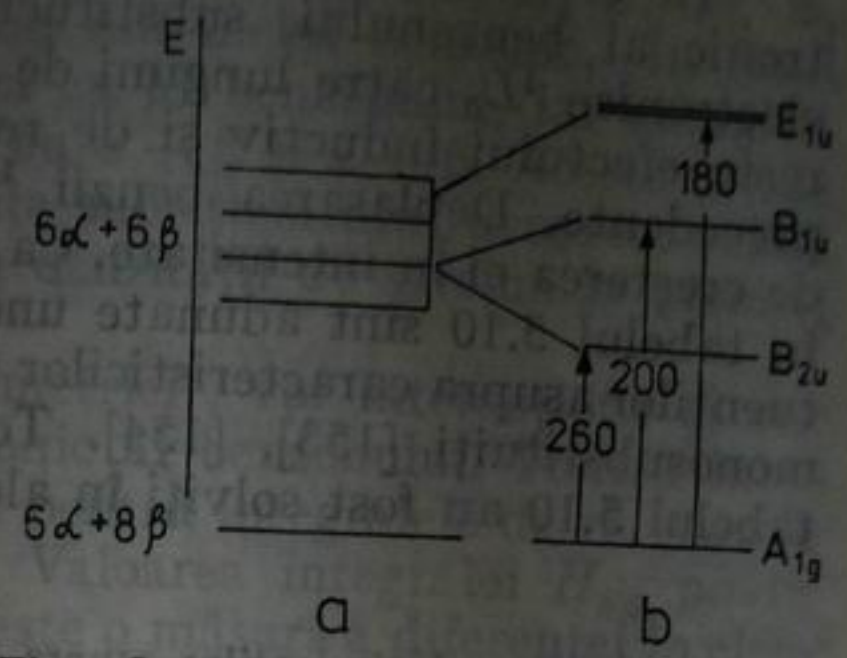


Fig. 5.9. Schema nivelelor energetice moleculare (a) și a nivelelor moleculare în care este luată în considerare respingerea electronică (b), în cazul moleculei de benzen.

de spectroscopie moleculară sub diferite forme. Este utilă redarea acestor notații, așa cum au fost ele prezentate în lucrarea [127] (v. tab. 5.9).

Tabelul 5.9

Notațiile benzilor din spectrul electronic al benzenului

λ, nm	k	Conform teoriei grupurilor	E. Klar [148]	L. Daub și J. M. Vandenbelt [149]	J.R. Platt [150]	A. Gillam și E. Stern [150]
183	46 000	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	β	A doua primară	^1B	—
203	7 400	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	para	Primară	^1L_a	K
255	220	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	α	Secundară	^1L_b	B

În figura 5.10 sînt date diagramele nodale ale stărilor. Liniile punctate din hexagoane indică planele nodale ale orbitalilor moleculari corespunzători.

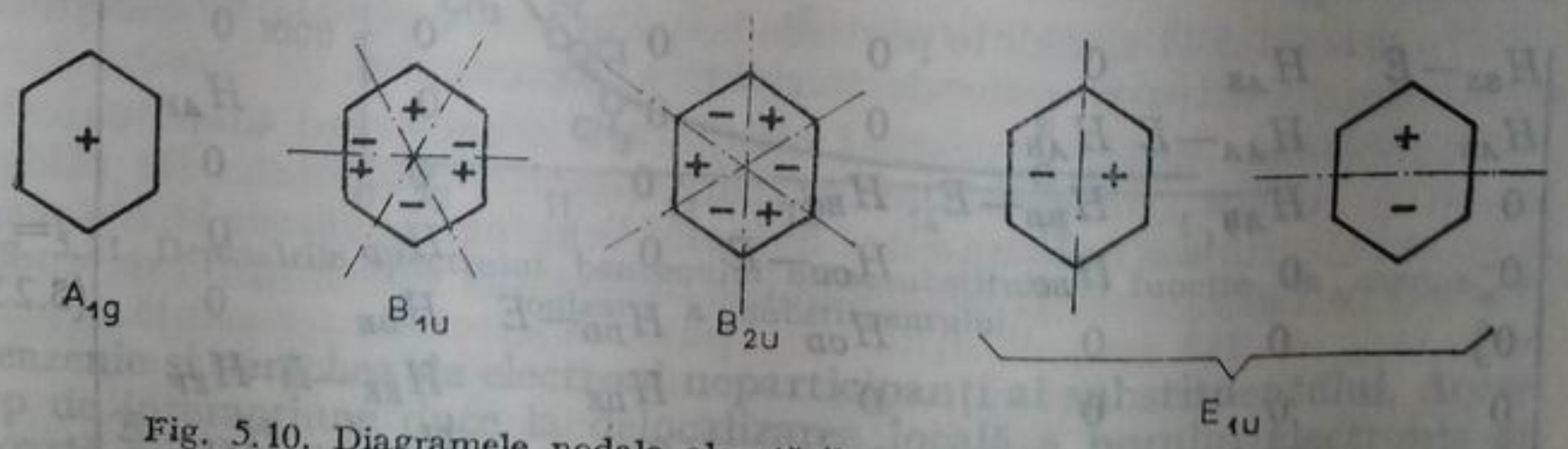
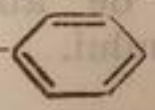


Fig. 5.10. Diagramele nodale ale stărilor moleculare ale benzenului.

În ceea ce privește efectul substituenților asupra spectrului electronic al benzenului, substituenții bazici provoacă deplasarea benzii electronice ^1L_b către lungimi de undă mari. Această deplasare se datorește efectului inductiv și de rezonanță, efecte descrise în paragrafele precedente. Deplasarea benzii ^1L_b spre frecvențe mici este însoțită și de creșterea ei în intensitate. Ca argument în favoarea afirmației făcute, în tabelul 5.10 sînt adunate unele date referitoare la influența substituenților asupra caracteristicilor spectrale ale unor derivați ai benzenului monosubstituiți [153], [154]. Toți derivații benzenului prezentați în tabelul 5.10 au fost solviți în alcool etilic.

Tabelul 5.10

Influența substituienților asupra caracteristicilor spectrale ale unor derivați monosubstituienți ai benzenului R— 

R	^1L_a		^1L_b	
	λ, nm	k	λ, nm	k
H	203	7400	265	200
F	204	8000	248	500
Cl	210	7400	264	190
Br	210	7900	261	192
OH	211	6200	270	1450
PH_2	234	3500	260	630
SH	236	8000	271	630
NH_2	230	8600	280	1430
$CH_2 = CH$	248	1400	282	750
CH_3O			271	1900

Revenind, pe scurt, asupra efectului de rezonanță pe care îl au substituenții asupra spectrului electronic al benzenului, se poate spune că acest efect este relativ însemnat și poate fi descris utilizînd metoda orbitalilor moleculari [155]. Ecuația seculară pentru cei ψ_X orbitali ai benzenului monosubstituit poate fi scrisă sub forma

$$\begin{vmatrix} H_{SS}-E & H_{AS} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{AS} & H_{AA}-E & H_{AB} & 0 & 0 & 0 & H_{AF} \\ 0 & H_{AB} & H_{BB}-E & H_{BC} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{BC} & H_{CC}-E & 0 & H_{CD} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{CD} & H_{DD}-E & H_{DE} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{DE} & H_{EE}-E & H_{EF} \\ 0 & H_{AF} & 0 & 0 & 0 & H_{EF} & H_{FF}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.23)$$

în care indicele *S* se referă la substituent, iar indicii *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* se referă la cei șase atomi de carbon din inelul benzenic. În final se obțin doi orbitali moleculari identici cu ai benzenului, iar energiile ce corespund acestor orbitali sînt egale cu $\alpha + \beta$ și $\alpha - \beta$. Aceste nivele de energie nu sînt perturbate de prezența subsituentului, deoarece există cîte un minim în distribuția spațială a densității de sarcină la atomul *A* pentru fiecare nivel în parte.

Ceilalți orbitali, numiți „orbitali simetrici", vor interacționa și vor determina modificări în spectrul electronic al benzenului. Pentru integrala H_{AS} se ia aceeași valoare (β) ca și pentru integralele de rezonanță dintre doi atomi de carbon adiacenți. Valoarea integralei H_{SS} poate fi luată egală cu $\alpha + \delta\beta$ [156], în care δ este o măsură a diferenței în electronegativitate între substituent și atomul de carbon la care este legat substituentul. În consecință, valoarea factorului δ ar trebui să crească odată cu creșterea energiei de ionizare a substituentului. Datele experimentale referitoare la această chestiune sînt prezentate în figura 5.11 [156].

Dacă se folosesc substituenți care au cîte o pereche de electroni neparticipanți, atunci apare interacțiunea dintre electronii π ai inelului

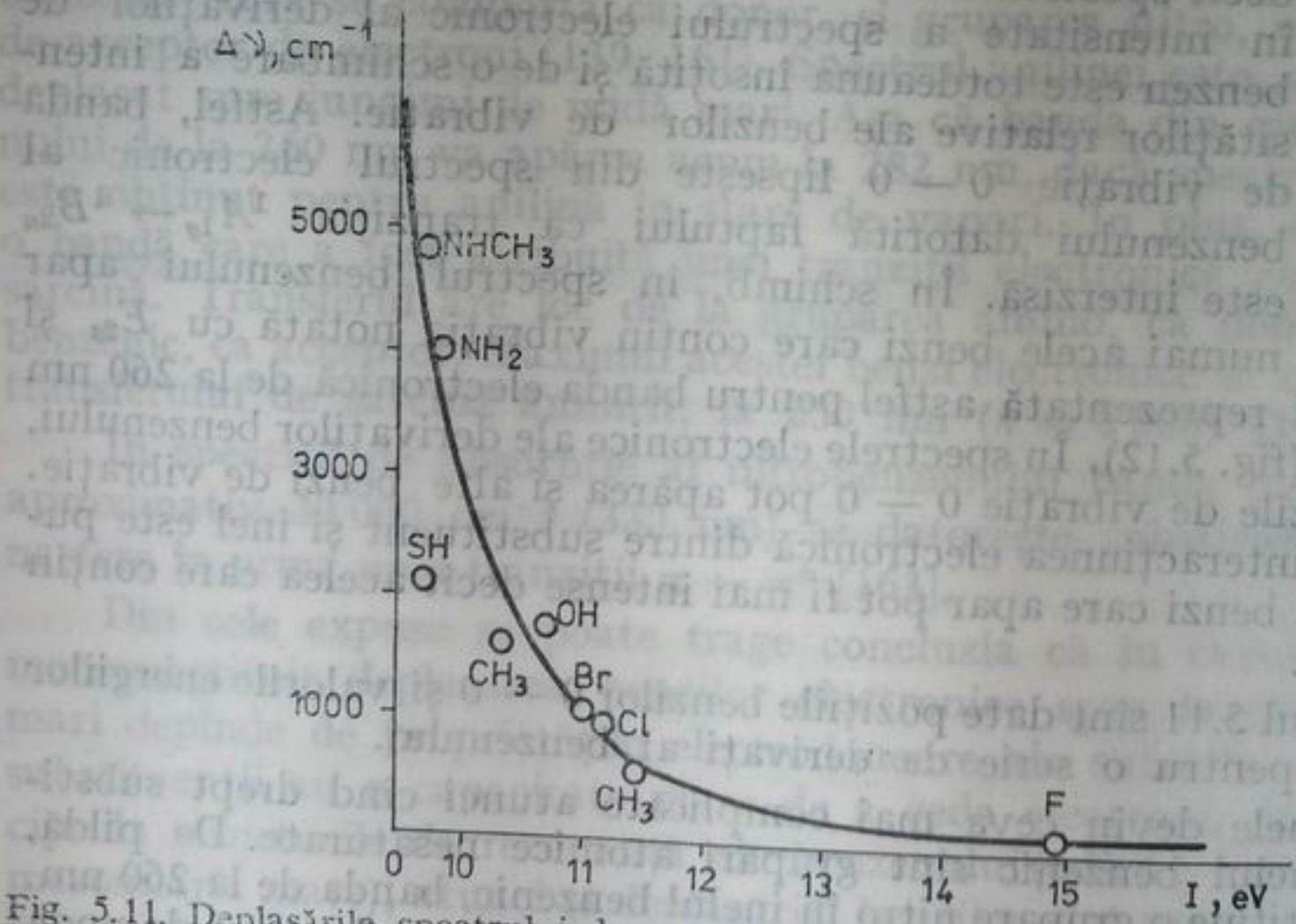


Fig. 5.11. Deplasările spectrului benzenului monosubstituit în funcție de energia de ionizare a substituentului.

benzenic și perechea de electroni neparticipanți ai substituentului. Acest tip de interacțiune duce la delocalizarea locală a norului electronic și poartă numele de conjugare de tip $p \rightarrow \pi$ [157].

Prin analogie cu conjugarea $\pi - \pi^*$, creșterea dimensiunilor sistemului electronic aflat în interacțiune ar trebui să conducă la deplasarea spectrului spre lungimi de undă mari și la creșterea intensităților benzilor de absorbție. Acest efect se realizează, într-adevăr, deoarece atomii și grupările atomice care au perechi de electroni neparticipanți se comportă ca niște auxocromi și determină, în consecință, efecte batocromice și efecte hipercromice.

Interacțiunea maximă dintre substituent și inelul benzenic se produce atunci cînd orbitalul inelului benzenic aflat în interacțiune (de exemplu, π) și orbitalul p al substituentului sînt paraleli. Așa cum s-a arătat mai sus, tranzițiile $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ sînt tranziții electronice interzise pentru benzen. Această interdicție se datorește simetriei hexagonale a moleculei de benzen și, îndeosebi, simetriei celor șase electroni π. Atunci cînd în inelul benzenic se introduce un substituent bazic, apare o redistribuire a sarcinii electronice în inel și, în consecință, simetria hexagonală se distruge. Aceasta duce la apariția unor benzi care sînt atribuite tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$. Iată și un exemplu în acest sens.

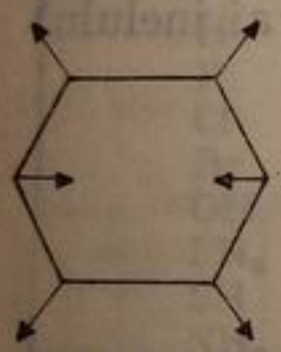


Fig. 5.12. Vibrația E_{2g}.

Spectrul electronic al fenolului este de zece ori mai intens decît spectrul electronic al benzenului [158]. Modificarea în intensitate a spectrului electronic al derivaților de benzen este totdeauna însoțită și de o schimbare a intensităților relative ale benzilor de vibrație. Astfel, banda de vibrație $0 - 0$ lipsește din spectrul electronic al benzenului datorită faptului că tranziția $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ este interzisă. În schimb, în spectrul benzenului apar numai acele benzi care conțin vibrația notată cu E_{2g} și care poate fi reprezentată astfel pentru banda electronică de la 260 nm a benzenului (fig. 5.12). În spectrele electronice ale derivaților benzenului, pe lîngă benzile de vibrație $0 - 0$ pot apărea și alte benzi de vibrație. Atunci cînd interacțiunea electronică dintre substituent și inel este puternică, noile benzi care apar pot fi mai intense decît acelea care conțin vibrația E_{2g}.

În tabelul 5.11 sînt date pozițiile benzilor $0 - 0$ și valorile energiilor de ionizare pentru o serie de derivați ai benzenului.

Problemele devin ceva mai complicate atunci cînd drept substituenți în inelul benzenic sînt grupări atomice nesaturate. De pildă, dacă se substituie o grupare nitro în inelul benzenic, banda de la 260 nm, din spectrul electronic al benzenului,se deplasează spre lungimi de undă mari ($\lambda_{max} = 288$ nm) datorită unui puternic efect de rezonanță. Poziția de la 288 nm a benzii corespunde nitrobenzenului aflat în stare de vapori. Dar pe lîngă benzile electronice obișnuite din spectrul benzenului și a grupării nitro ca cromofor, în spectrul nitrobenzenului apare

Tabelul 5.11

Poziţiile benzilor 0 — 0 şi valorile energiilor de ionizare pentru unii derivaţi ai benzenului

Compusul	λ, Å	Energia de ionizare, eV	Referinţa bibliografică
Benzen	2624,6	9,25	[159, 160]
Toluen	2667,5	8,82	
Etilbenzen	2664,3	8,76	
n-propilbenzen	2665,2	8,72	
Izopropilbenzen	2658,7	8,69	
n-butilbenzen	2666,3	8,69	
sec-butilbenzen	2661,0	8,68	
terţ-butilbenzen	2655,2	8,68	
Fenilacetilenă	2748,7	8.82	
Stiren	2875,9	8,47	
Ciclohexilbenzen	2659,5	—	

o bandă electronică nouă cu maximul la 240 nm ($k = 8\,500$), care a fost atribuită unei tranziţii cu transfer intramolecular de sarcină între inelul benzenic, care se comportă ca donor, şi gruparea nitro, care are rolul de acceptor de electroni [139, 161]. Spectrul anilinei este, de asemenea, deplasat spre lungimi de undă mari. Aşa că banda din spectrul benzenului de la 260 nm va apărea acum la 282 nm, dacă spectrul electronic este obţinut pentru anilină în stare de vapori. În plus, apare şi aici o bandă care a fost atribuită unei tranziţii electronice cu transfer de sarcină. Transferul are loc de la gruparea amino, ca donor, la inelul benzenic, ca acceptor. Maximul acestei benzi electronice se află, datorită transferului de sarcină amintit, la 230 nm ($k = 8\,000$) [161, 162].

În spectrul de absorbţie al nitrobenzenului banda care apare la aproximativ 30 000 cm^{-1} (330 nm) se datoreşte substituentului şi ia naştere în urma unei tranziţii $\pi - \pi^*$ [163].

Din cele expuse se poate trage concluzia că în cazul benzenului monosubstituit deplasarea benzilor electronice spre lungimi de undă mari depinde de proprietăţile electrodonoare ale substituenţilor. Dacă substituenţii au o capacitate mare de a ceda electroni, care să participe la structurile de rezonanţă ale benzenului (adică prezintă un efect mezometric mare), atunci şi deplasările benzilor sînt mari. Această afirmaţie este confirmată de datele experimentale referitoare la deplasarea benzilor de absorbţie [164, 165].

În cazul în care se studiază derivaţi disubstituiţi ai benzenului proprietăţile spectrale ale lor pot fi interpretate în funcţie de proprietă-

țile compușilor benzenici monosubstituiți. Raționamentul poate fi făcut în modul următor. Se stabilește mai întîi deplasarea benzilor pentru benzenul monosubstituit. Această deplasare depinde de proprietățile electrodonoare ale substituentului. Introducînd al doilea substituent în inelul benzenic, deplasarea suplimentară a benzilor va depinde atît de proprietățile donoare ale celui de al doilea substituent, cît și de interacțiunile dintre cei doi substituenți. Dintre benzile benzenului din spectrul lui electronic, cea mai sensibilă față de substituenți este banda ^1L_a. În lucrările [164] și [165] s-a arătat că dacă ambii substituenți au aceleași proprietăți electronice, adică ambii sînt substituenți meta, para sau orto, atunci deplasările benzilor electronice sînt mai mici decît în cazul în care există numai un singur substituent. Altfel stau lucrurile în cazul în care unul dintre substituenți este donor, iar celălalt acceptor de electroni, adică unul este orientat în poziția meta, iar celălalt în poziția para sau orto. În acest caz deplasările benzilor electronice sînt mult mai mari. Datele expuse în lucrarea [166] demonstrează că în cazul compușilor benzenici cu doi substituenți în poziția para, este necesar ca unul dintre substituenți să aibă proprietăți donoare, iar celălalt proprietăți acceptoare, pentru a se putea produce interacțiunile electronice care să ducă la deplasări mai mari ale benzilor electronice. Substituenții de același tip slăbesc reciproc conjugarea inelului benzenic. Datele sintetizate în tabelul 5.12, extrase din lucrările [164] și [165], atestă cele afirmate mai sus.

Tabelul 5.12

Influența substituenților asupra poziției benzilor electronice la unii derivați de benzen

Compusul	^1L_a			^1L_b			Solventul
	cm^{-1}	nm	k_{max}	cm^{-1}	nm	k_{max}	
I) *para-disubstituiți*							
p-xilen	46 300	216	7 500	37 200	269	750	hexan
p-clorfenol	44 400	225	9 000	35 700	280	1600	0,1 M HCl
p-clorfenolat	41 000	244	11 700	33 600	298	2000	1,0 M NaOH
p-clorfenil-cianură	42 000	238	19 000	37 000	270	820	0,1 M NaOH
p-clornitro-benzen	35 700	280	10 300	bandă mascată			apă
acid *p*-clor-benzenic	41 500	241	16 360	bandă mascată			0,1 M HCl
p-cloranilină	41 800	239	11 760	34 500	290	1500	0,1 M NaOH

Tabelul 5.12 (continuare)

Compusul	^1L_a			^1L_b			Solventul
	cm^{-1}	nm	k_{max}	cm^{-1}	nm	k_{max}	
			II) *meta-disubstituiți*				
m-xilen	47 200	212	7 200	37 700	265	300	soluție apoasă de CH_3OH
m-tolunitril	43 500	230	11 000	36 200	276	1300	soluție apoasă de CH_3OH
acid *m*-carbobenzoic	43 100	232	9 000	35 300	283	1100	apă
m-clornitrobenzen	37 900	264	7 000	31 900	313	1300	soluție apoasă de CH_3OH
			III) *orto-disubstituiți*				
o-xilen	47 600	210	8 500	38 000	263	300	soluție apoasă de CH_3OH
o-tolunitril	43 700	229	11 000	36 100	277	1450	soluție apoasă de CH_3OH
acid orto-clorbenzoic	43 700	229	6 000	35 700	280	870	apă
o-clornitrobenzen	38 500	260	4 000	32 300	310	1400	soluție apoasă de CH_3OH

Derivații halogenați ai benzenului prezintă, și ei, un interes deosebit, deoarece efectele inductive și cele mezomerice au, în acest caz, influențe de semne contrare. Pentru un șir de compuși parasubstituiți (v. tab. 5.13) deplasările batocrome, determinate de substituenții nitro, aceto, metoxi, oxi și amino, cresc în următoarea ordine: $F < Cl(=CH_3) < Br < I$ [167, 168]. Acest fapt vrea să demonstreze că transferul de sarcini electronice către sistemul conjugat este determinat de polarizabilitatea substituentului. Această afirmație este confirmată de caracterul influenței solventului asupra spectrelor electronice ale unor asemenea derivați ai benzenului.

Din datele expuse rezultă că efortul inductiv al substituentului asupra spectrelor depinde de numărul și așezarea reciprocă a acestora în inelul benzenic. La rîndul său, efectul de conjugare ar trebui să crească

Tabelul 5.13

Influența halogenilor din poziția para asupra spectrelor benzenului monosubstituit (banda ^1L_a)

Substituentul (X)	Compușii													Solventul
	p—$NO_2C_6H_4X$			p—$CH_3COC_6H_4X$			p—$CH_3OC_6H_4X$			p—HOC_6H_4X		p—$NH_2C_6H_4X$		
	cm^{-1}	nm	k_{max}	cm^{-1}	nm	k_{max}	cm^{-1}	nm	k_{maxm}	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	
H	39 700	232	8 700	42 000	238	12 400	45 500	220	8 000	47 400	211	42 700	234	heptan
F	38 900	257	8 400	41 700	240	11 900	46 100	217	5 600	48 000	208	43 400	230	
Cl	37 700	265	12 200	40 200	249	17 400	44 100	227	11 900	44 700	224	41 400	242	
Br	37 200	269	13 300	39 500	253	19 200	44 100	227	13 000	44 800	223	41 400	242	
I	34 700	288	12 400	37 900	264	19 400	42 700	234	19 000	43 300	231	40 500	247	
CH_3	37 900	264	10 100	40 500	247	15 600	44 800	223	8 500	45 500	220	42 200	237	

odată cu creșterea numărului de substituenți identici. În tabelul 5.14 sînt date deplasările maximului benzii electronice ^1L_b a benzenului și modificarea tăriei oscilatorului aceleiași benzi în funcție de poziția substituenților. Spectrele au fost obținute în soluții de hidrocarburi normale [169].

Pentru a diferenția influențele pe care le au substituenții asupra poziției benzilor electronice, Platt [170] a introdus noțiunea de „moment spectroscopic", m, al substituentului (tabelul 5.15). El caracterizează momentul de dipol al tranziției, indus de către substituent.

Tabelul 5.14

Modificarea poziției benzii $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ a benzenului (banda ^1L_b) în funcție de poziția substituenților în inelul benzenic

Poziția substituentului	F		Cl		CH_3		Solventul
	$-\Delta\nu$, cm^{-1}	$\Delta f \cdot 10^4$	$-\Delta\nu$, cm^{-1}	$\Delta f \cdot 10^4$	$-\Delta\nu$, cm^{-1}	$\Delta f \cdot 10^4$	
1	270	70	1030	12	610	10	
1, 2	—	—	1850	20	920	11	
1, 3	200	68	1900	18	1150	12	
1, 4	1290	205	2340	42	1390	34	Hidro-
1, 2, 3	—	—	2500	0	1260	0	carburi
1, 2, 4	950	170	3000	32	1570	30	normale
1, 3, 5	440	0	2600	0	1520	0	
1, 2, 3, 4	—	—	3550	22	1700	13	
1, 2, 3, 5	—	—	3450	20	1750	10	
1, 2, 4, 5	1484	—	3850	58	1890	50	
1, 2, 3, 4, 5	—	—	4250	21	2030	10	
1, 2, 3, 4, 5, 6	—	—	4850	0	—	—	

Tabelul 5.15

Momentele spectrcscopice ale moleculelor cu benzen substituite

Substituentul	Momentul spectroscopic $(cm \cdot mol/l)^{-1/2}$	Sustituentul	Momentul spectroscopic $(cm \cdot mol/l)^{-1/2}$
NH_2	38	CH_2CH_3	7,0
OCH_3	34	$CH(CH_3)_2$	6,5
OH	32	$C(CH_3)_3$	5,5
SH	27	(N)	−43,0
F	20	CHO	−32,0
I	13	COOH	−27,0
Cl	10	$C \equiv N$	−18,0
Br	10	CF_3	−14,0
CH_3	8	H	0,0
SO_2NH_2	−15	$CHBr_2$	−25,0

Unitățile de măsură pentru momentul spectroscopic, m, sînt $(cm \cdot mol/l)^{-1/2}$. Se vede că noțiunea introdusă de către Platt este egală cu rădăcina pătrată din valoarea cu care crește coeficientul de extincție molară a benzii electronice analizate, atunci cînd se ia în considerare substituentul introdus. Semnul momentului este determinat de proprietatea substituentului de a atrage sau a respinge sarcinile electronice.

Din lucrările [169, 171] și [172] se desprinde faptul că deplasarea spre lungimi de undă mari a benzii de absorbție de la 260 nm (^1L_b) a benzenului bi- și trisubstituit poate fi descrisă cantitativ de o relație care poate fi dedusă cu ajutorul metodei teoriei perturbațiilor. În aceste condiții, deplasarea spre roșu a maximului benzii electronice, luînd ca punct de referință maximul din spectrul benzenului de la 38 900 cm^{-1} este dată de relația

$$\Delta\nu = \sum_S l_s + \left[\sum_S v_s e^{\frac{2\pi i S}{3}}\right]^2 \qquad (5.24)$$

în care l_s și v_s sînt niște parametri care caracterizează substituenții. Însumarea se face după numărul total de substituenți, S. Primul termen din relația (5.24) reprezintă suma tuturor efectelor inductive de ordinul întîi, iar al doilea termen reprezintă contribuția efectelor de rezonanță la realizarea deplasării. De fapt, al doilea termen este o aproximare a efectelor inductive de ordinul doi, care sînt niște mărimi vectoriale. Expresia exponențială este o reprezentare complexă a acestor cantități vectoriale. Parametrii l și v ai benzii de la 260 nm a benzenului substituit, pentru o serie de substituenți, au valorile date în tabelul 5.16. Valorile parametrilor l și v din tabelul 5.16 dau o bună concordanță între mărimile deplasărilor benzii de la 260 nm, calculate cu

Tabelul 5.16

Valorile parametrilor l și v pentru banda de la 2600 Å a benzenului substituit

Substituentul	l, cm^{-1}	v, $(cm^{-1})^{1/2}$	Substituentul	l, cm^{-1}	v, $(cm^{-1})^{1/2}$
NH_2	1100	45,5	COOH	1170	−33,2
OH	640	31,6	COO^-	1210	−19,9
OCH_3	510	31,6	CN	1470	−23,1
CH_3	510	8,85	NO_2	5160	−33,2
Cl	900	7,27	CHO	3690	−15,5
Br	900	3,48	$COCH_3$	3440	−16,4
O^-	2390	40,8			

ajutorul relației 5.24, și cele obținute experimental în cazul compușilor para- și metadisubstituiți. În schimb, în cazul compușilor ortodisubstituiți, pentru a se obține o concordanță bună între deplasările spectrale prezise de relația (5.24) și experiență este necesar să se adauge un termen de corecție, termen care să ia în considerare legăturile de hidrogen dintre substituenți sau efectele sterice. În tabelul 5.17 sînt date aceste corecții [172].

Tabelul 5.17

Corecții pentru calculul deplasărilor benzii de la 2600 Å a benzenului disubstituit în poziția orto

Substituentul *A*	Substituentul *B*	*C*, cm^{-1}	Substituentul *A*	Substituentul *B*	*C*, cm^{-1}
Cl	Cl	−50	NH_2	NO_2	3660
Cl	COOH	−370	NH_2	COO^-	1070
Cl	COO^-	−530	NH_2	COOH	1670
Cl	$COCH_3$	−850	NH_2	NH_2	0
Cl	CHO	680	OH	$COCH_3$	1610
Cl	NO_2	−290	OH	NO_2	1540
OCH_3	OCH_3	370	OH	OCH_3	320
OCH_3	COOH	0	OH	CHO	990
OCH_3	COO^-	−1000	OH	COO^-	1060
OCH_3	NO_2	710	OH	COOH	730
COOH	COOH	−770	OH	O^-	590
COO^-	COO^-	−600	OH	OH	260
COO^-	O^-	−630	CH_3	NO_2	980
O^-	$COCH_3$	810	CH_3	CN	70
O^-	CHO	1480	CH_3	NH_2	−400
O^-	NO_2	1470	CH_3	CH_3	−290

Efectele de substituent care contribuie la deplasarea benzii de la 200 nm (^1L_a) a benzenului sînt, în mare, aceleași ca și pentru banda de la 260 nm (^1L_b). Există însă și o deosebire, care constă în aceea că în cazul benzii ^1L_a efectele inductive de ordinul doi sînt mici, în timp ce efectele de rezonanță de ordinul doi sînt mult mai mari.

În continuare încercăm să sintetizăm modelele bazate pe teoria orbitalilor moleculari, modele care să fie capabile să descrie cantitativ efectele de substituent asupra spectrelor electronice. În literatura de specialitate există două modele. Primul are la bază stările electronice ale unei hidrocarburi izoconjugate. Al doilea model folosește două tipuri de orbitali: unii sînt localizați la hidrocarbură, iar alții la substituent. În cazul benzenului, dacă există un substituent $\ddot{X}$,cu proprietăți donoare și cu doi electroni care se găsesc pe orbitali de tipul p_π, atunci,

conform primului model, benzenul poate fi aproximat cu anionul benzilic ($X = CH_2^-$). În modelul al doilea trebuie considerate separat stările electronice ale benzenului și stările electronice care corespund transferului de sarcină dintre orbitalii benzenului și substituentului.

Modelul care trebuie ales în fiecare caz concret în parte depinde de capacitatea substituenților de a ceda electroni, adică depinde de tăria efectului mezomeric al substituentului. Pentru efecte mezomerice slabe, cel mai adevcat este modelul orbitalilor localizați. De exemplu, stările toluenului sînt mai apropiate de stările benzenului, decît de stările anionului benzilic. Pentru efecte mezomerice foarte intense cel mai indicat este modelul hidrocarburii izoconjugate, iar pentru efecte mezomerice mijlocii se pot folosi cu succes ambele modele.

Există o anumită clasificare a substituenților donori (S), raportați la molecula de benzen (R), aflată în starea $^1B_{2u}$. În capitolul precedent s-a arătat că stările energetice care corespund orbitalilor inferiori liberi sînt dublu degenerate și, în aceste condiții, pot exista două stări inferioare cu transfer de sarcină de tipul R^-S^+. Poziția nivelului energetic al stării R^-S^+ este funcție de potențialul de ionizare al substituentului din care trebuie scăzută energia ce corespunde afinității pentru electroni a benzenului și energia ce corespunde atracției coulombiene dintre R^- și S^+. De fapt, așa cum reiese din teoria simplă a orbitalilor moleculari, nivelele de energie ale hidrocarburilor aromatice condensate cu inele alipite liniar, hidrocarburilor aromatice condensate cu inele alipite neliniar și altor hidrocarburi aromatice apar în „perechi de legătură" și de nelegătură (antilegătură), iar valorile corespunzătoare lor sînt $\alpha + m\beta$ și, respectiv $\alpha - m\beta$. În figura 5.13 este dată o reprezentare schematică a relației ce trebuie să existe între potențialele de ionizare,

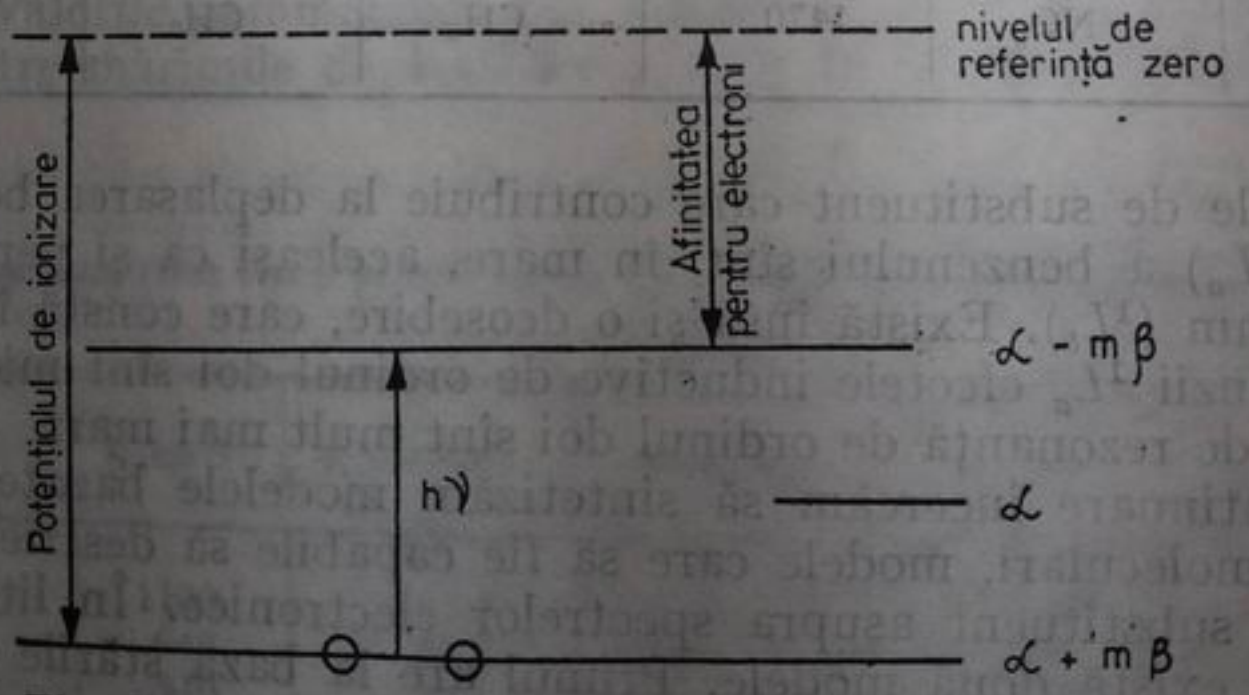


Fig. 5.13. Reprezentarea schematică a relației dintre potențialul de ionizare, afinitatea pentru electroni și energia tranziției care duce la apariția benzii din domeniul lungimilor de undă mari pentru hidrocarburi aromatice alternante.

afinitatea pentru electroni și energia ce corespunde tranziției care duce la apariția benzii electronice care se găsește în domeniul lungimilor de undă mari. Potențialul de ionizare și afinitatea pentru electroni nu depind de formele orbitalilor benzenului care prezintă degenerate. În schimb energia de interacțiune coulombiană depinde de aceste forme iar valorile acesteia pentru cele două stări sînt egale respectiv cu 6,0 și 4,8 eV [126].

Afinitatea pentru electroni a benzenului reprezintă aproximativ —1,6 eV. Prin urmare, energia necesară pentru transferul de sarcină către inelul benzenic este, pentru cele două stări, egală respectiv cu $(I_S - 4{,}4)$ eV și $(I_S - 3{,}2)$ eV. Așa cum s-a mai arătat, pentru ca orbitalii substituentului donor să interacționeze cu orbilalii benzenului, este necesar ca aceștia să aparțină aceluiași tip de simetrie. Energia stării electronice $^1B_{2u}$ a benzenului se deosebește de energia stării fundamentale, $^1E_{1g}$, cu o cantitate egală cu 4,9 eV. Starea simetrică ce corespunde interacțiunii cu transfer de sarcină are o energie care diferă cu $(I_S - -3{,}2)$ eV de energia care corespunde stării fundamentale a benzenului. În aceste condiții, distanța dintre nivelul $^1B_{2u}$ și cel al interacțiunii cu transfer de sarcină, de tipul R^-S^+, este egală cu $(I_S - 8{,}1)$ eV. Se mai știe că metoda teoriei perturbațiilor este aplicabilă dacă energia ce corespunde elementelor de matrice ale interacțiunii este mai mică decît diferența dintre energiile stărilor care interacționează. Conform datelor din lucrarea [126], elementelor de matrice ale interacțiunii le corespunde o energie de ordinul a 1 eV. Pentru ca efectul mezomeric al substituentului să se manifeste slab, trebuie ca mărimea potențialului său de ionizare să satisfacă inegalitatea

$$(I_S - 8{,}1)\ \text{eV} > 1\text{eV} \quad \text{sau} \quad I_S > 9{,}1\ \text{eV}. \tag{5.25}$$

Pentru starea electronică a benzenului, $^1B_{1u}$, a cărei energie diferă cu 6 eV de energia stării fundamentale, stare electronică ce interacționează cu starea a cărei energie diferă cu $(I_S - 4{,}4)$ eV de cea fundamentală a benzenului, condiția de efect mezomeric slab este îndeplinită dacă

$$(I_S - 4{,}4)\text{eV} - 6\text{eV} > 1\text{eV} \quad \text{sau} \quad I_S > 11{,}4\ \text{eV}. \tag{5.26}$$

Folosind metoda fotoionizării, Watanabe [173] a obținut, pentru o serie de substituenți, valori ale potențialelor de ionizare sintetizate în tabelul 5.18. Din tabel se vede că pentru banda electronică atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$, toți substituenții pot induce numai efecte mezomerice. În schimb, pentru banda electronică ce se atribuie tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, substituenții amino, iodul, SH și chiar bromul pot provoca efecte mezomerice intense.

Tabelul 5.18

Valorile potențialelor de ionizare ale unor substituenți [173]

Substituentul	I_s, eV
CH_3	12,99
Cl	12,74
OH	12,59
Br	11,62
SH	10,46
I	10,38
NH_2	10,15

În privința determinării efectelor produse de substituenții care se comportă ca acceptori de electroni, lucrurile sînt ceva mai complicate, deoarece în momentul de față lipsesc unele date despre afinitatea pentru electroni a grupărilor legate covalent. Din analiza spectrelor electronice s-a constatat că gruparea atomică nitro produce un efect de conjugare intens chiar și asupra benzii $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, în timp ce alți substituenți cu proprietăți acceptoare influențează puternic numai asupra poziției benzii electronice care corespunde tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$.

5.8. Hidrocarburi cu nuclee benzenice condensate

În acest paragraf vom analiza numai unele relații simple dintre structura și proprietățile spectrale ale moleculelor policiclice aromatice. Hidrocarburile aromatice condensate, ca și benzenul, au trei benzi electronice cu intensități care diferă mult între ele. Hidrocarburile condensate în care toți atomii de carbon participă în lanțul de legături duble conjugate pot fi împărțite în două mari grupe. Din prima grupă fac parte compușii liniari, de tipul moleculei de antracen, iar din a doua compușii cu o dispunere neliniară a inelelor benzenice (prima substanță din această clasă fiind fenantrenul).

În cazul compușilor în care inelele benzenice sînt dispuse liniar, odată cu mărirea numărului de inele benzenice condensate, toate cele trei benzi de absorbție se deplasează spre domeniul lungimilor de undă mari. Deplasările spectrelor electronice ale naftalenei și antracenului nu sînt prea mari și benzile rămîn în domeniul ultraviolet al spectrului.

De aceea, aceste substanțe sînt incolore în stare solidă (figura 5.14 și figura 5.15). De remarcat că cele trei benzi nu suferă, în general, deplasări spectrale egale. Astfel banda care se găsește în spectrul benzenului la aproximativ 55 000 cm^{-1} (180 nm) suferă deplasări batocromice mai mici decît banda electronică ce se găsește la aproximativ 50 000 cm^{-1} (200 nm) (^1L_a), care se deplasează foarte repede spre lungimi de undă mari. În spectrele antracenului și naftalenului această bandă acoperă complet banda de la circa 250 nm (^1L_b) din spectrul

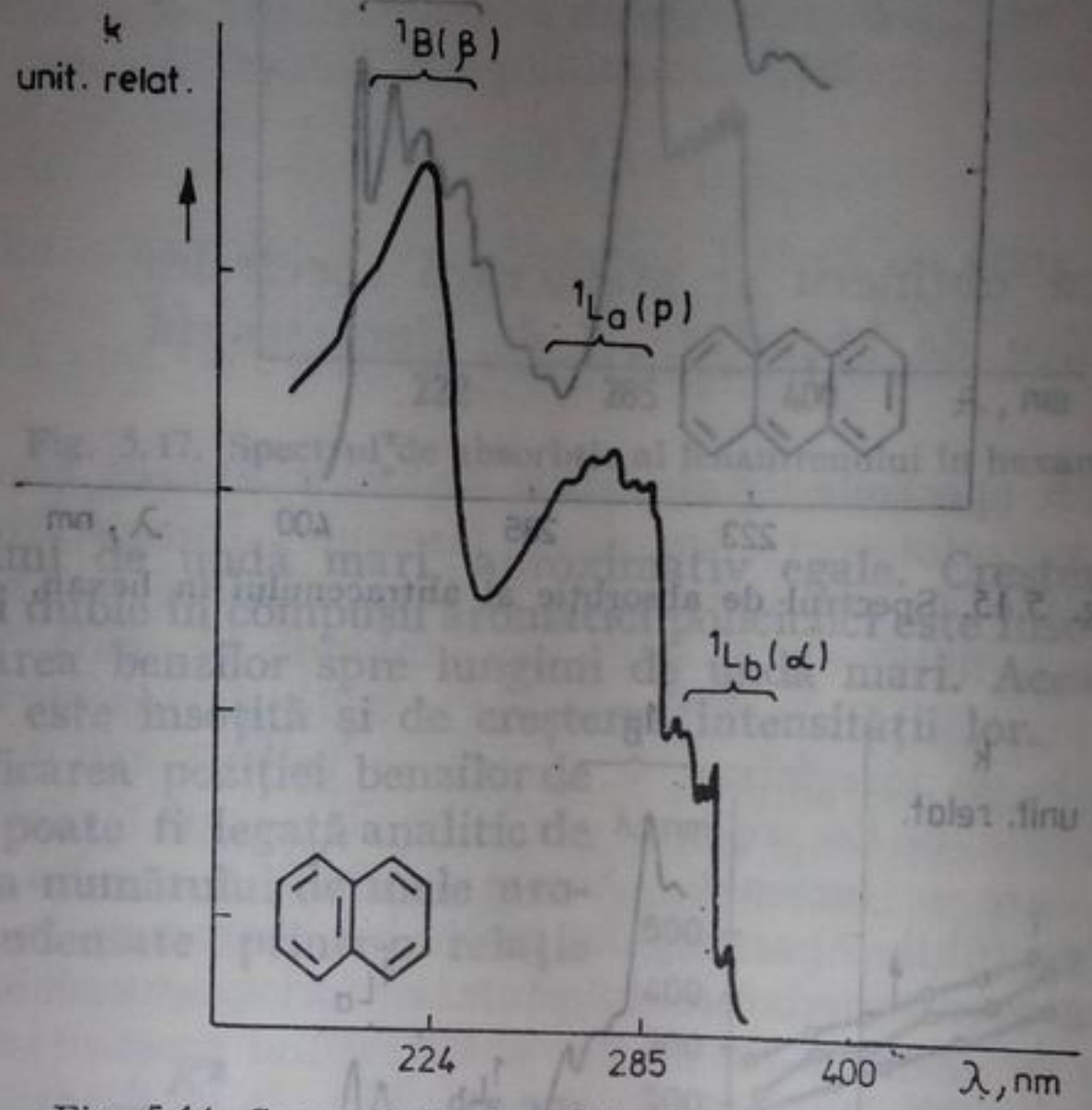


Fig. 5.14. Spectrul de absorbție al naftalinei în hexan.

benzenului (în spectrul naftalenului ea se află la aproximativ 315 nm). Aceeași bandă (^1L_b) apare din nou în spectrul pentacenului (fig. 5.16).

Sistemele policiclice neliniare au spectre de absorbție mult mai complicate (fig. 5.17), dar, ca și în cazul substanțelor cu inele benzenice dispuse liniar, odată cu mărirea numărului de nuclee benzenice, cele trei benzi suferă, de asemenea, deplasări spre lungimi de undă mari. Mulți dintre acești compuși sînt cancerigeni. S-a constatat că o influență mare asupra spectrului o are scheletul liniar determinat de inelele benzenice. Dacă există un șir de compuși cu schelete (structuri) identice, atunci cele trei benzi electronice enumerate mai sus suferă deplasări

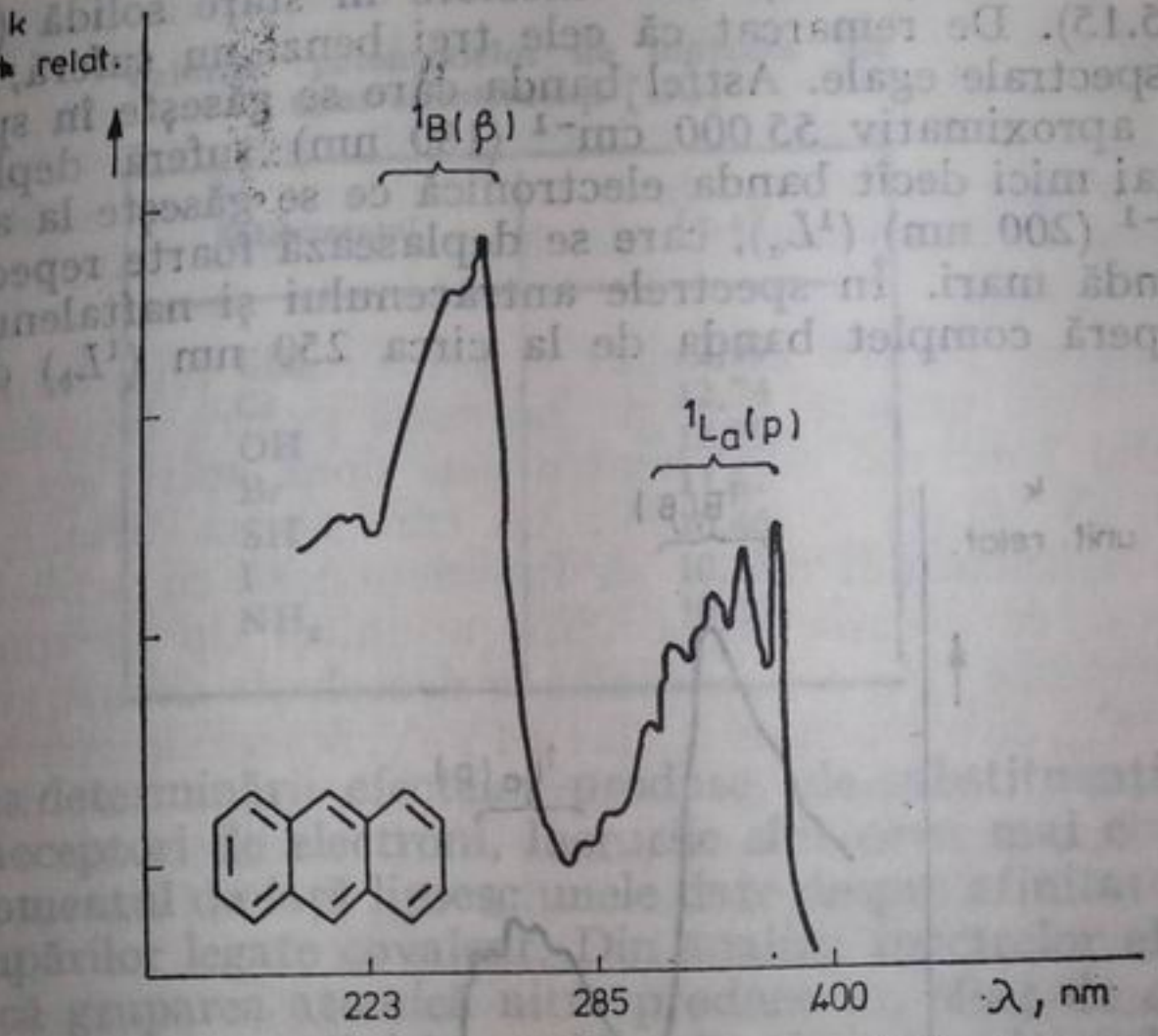


Fig. 5.15. Spectrul de absorbție al antracenului în hexan.

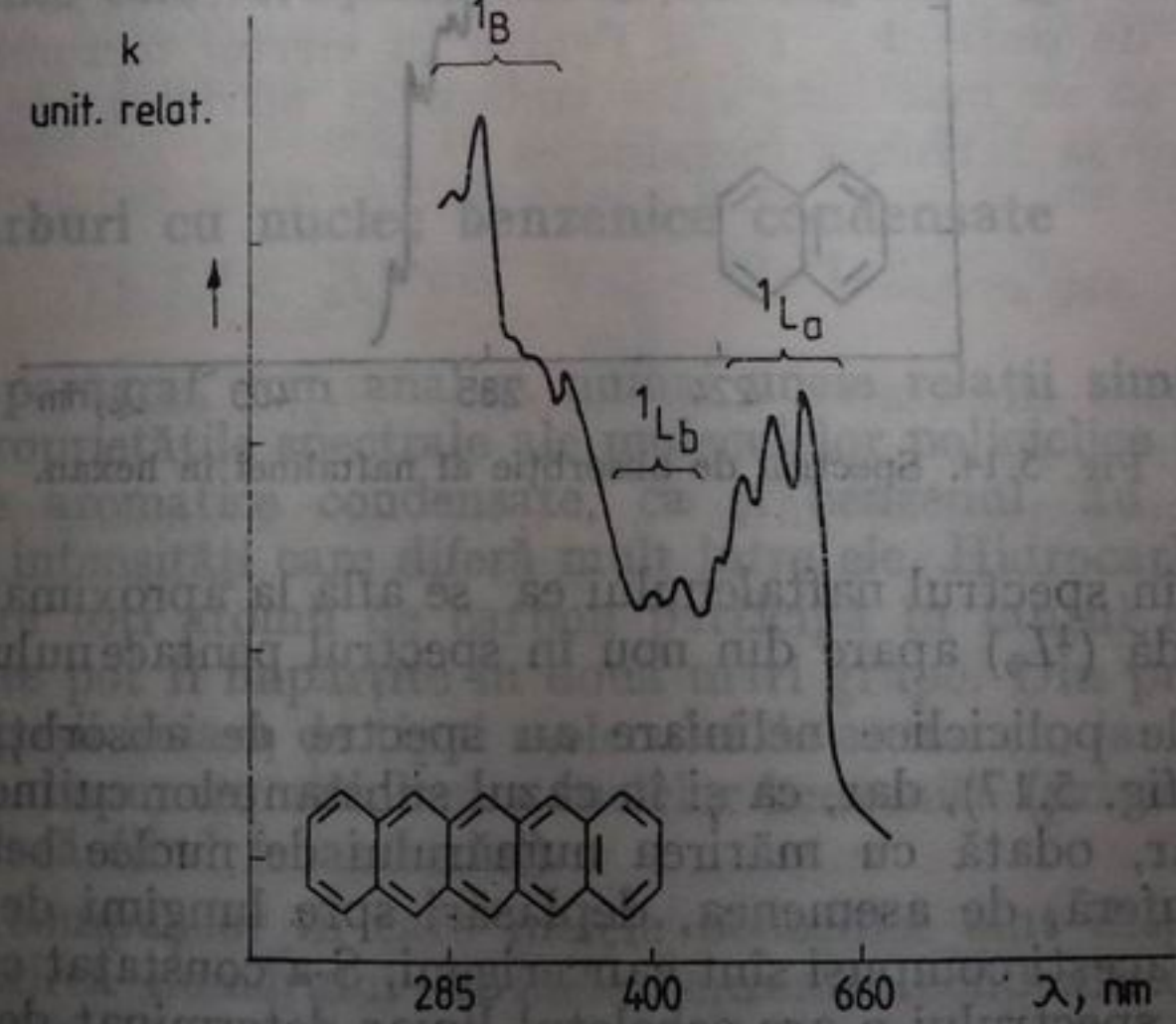


Fig. 5.16. Spectrul de absorbție al pentacenului în benzen și triclorbenzen (< 31 300 cm^{-1}).

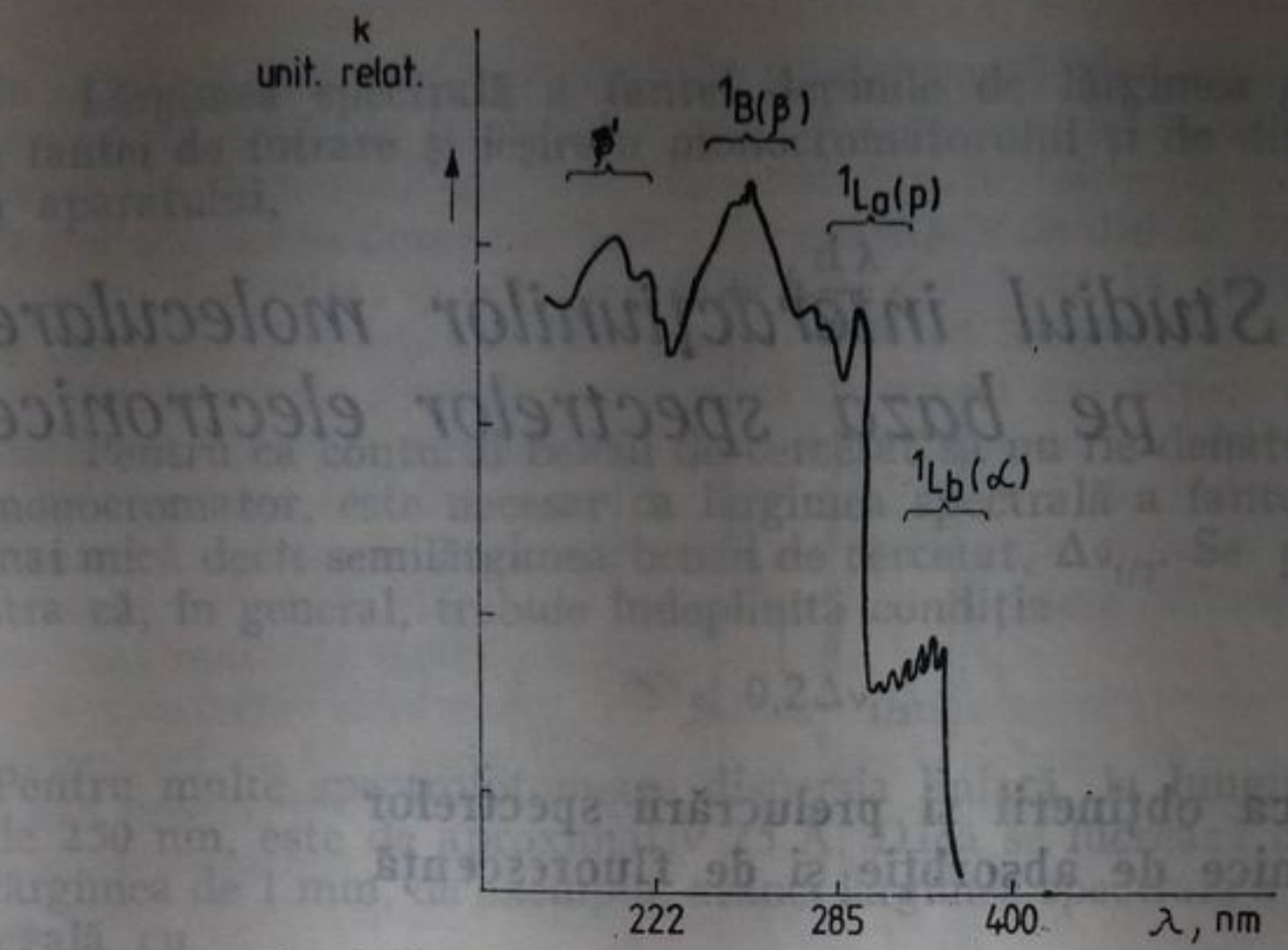


Fig. 5.17. Spectrul de absorbție al fenantrenului în hexan.

spre lungimi de undă mari, aproximativ egale. Creșterea numărului de legături duble în compușii aromatici policiclici este însoțită totdeauna de deplasarea benzilor spre lungimi de undă mari. Această deplasare a benzilor este însoțită și de creșterea intensității lor.

Modificarea poziției benzilor de absorbție poate fi legată analitic de schimbarea numărului de inele aromatice condensate printr-o relație de forma

$$\lambda = \frac{K^2}{R}, \qquad (5.27)$$

în care K este o mărime care depinde numai de numărul electronilor π din sistemul aromatic considerat, iar R este o constantă care se alege în funcție de natura benzii și a procedeului de condensare a inelului sau inelelor benzenice. În figura 5.18 este dată dependența poziției celor trei benzi în funcție de numărul de inele aromatice condensate, în cazul compușilor în care inelele benzenice au o dispunere liniară în structurile moleculare considerate.

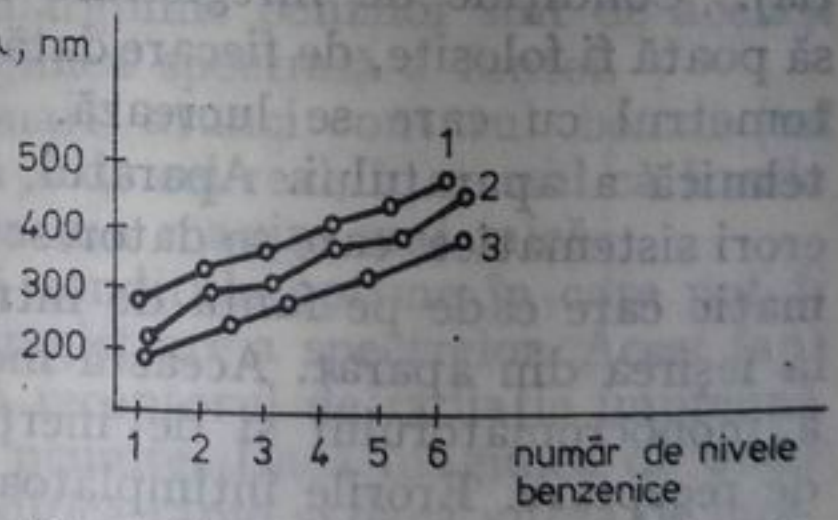


Fig. 5.18. Dependența pozițiilor benzilor $\alpha(^1B)$ (1), $p(^1L_a)$ (2) și $\beta(^1L_b)$ (3) de numărul de inele benzenice care fac parte din structura moleculară a compușilor.

6

Studiul interacțiunilor moleculare pe baza spectrelor electronice

6.1. Metodica obținerii și prelucrării spectrelor electronice de absorbție și de fluorescență

În prezent, spectrele de absorbție sînt obținute, de obicei, cu ajutorul unor spectrofotometre cu două fascicule. Înregistrarea spectrelor se face automat într-un sistem de axe de coordonate: pe axa absciselor sînt reprezentate numerele de undă sau lungimile de undă, iar pe axa ordonatelor este reprezentată transmisia sau densitatea optică (extincția). Condițiile de înregistrare a spectrelor trebuie astfel alese încît să poată fi folosite, de fiecare dată, posibilitățile pe care le oferă spectrofotometrul cu care se lucrează. Aceste posibilități rezultă din cartea tehnică a aparatului. Aparatul, la rîndul lui, introduce în măsurători erori sistematice, care se datoresc faptului că forma semnalului monocromatic care cade pe fanta de intrare a aparatului spectral se modifică la ieșirea din aparat. Această modificare depinde de funcția de aparat a monocromatorului și de inerția părții de amplificare a sistemului de receptare. Erorile întîmplătoare depind mai ales de raportul dintre mărimea semnalului de lucru și zgomotul de fond al receptorului.

Erorile sistematice care intervin și care afectează conturul adevărat (real) al benzilor se datoresc, de regulă, folosirii unor deschideri ale fantei prea largi și a unor viteze prea mari de înregistrare a spectrelor.

În spectroscopia instrumentală lărgimea spectrală a fantei, S, este dată de intervalul spectral determinat de fanta de ieșire a monocromatorului în planul focal al obiectivului camerei sau de lărgimea imaginii fantei de intrare în același plan.

Lărgimea spectrală a fantei depinde de lărgimea geometrică, h, a fantei de intrare și ieșire a monocromatorului și de dispersia liniară a aparatului,

$$S = h\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}l}. \tag{6.1}$$

Pentru ca conturul benzii de cercetat să nu fie denaturat de către monocromator, este necesar ca lărgimea spectrală a fantei să fie mult mai mică decît semilărgimea benzii de cercetat, $\Delta\nu_{1/2}$. Se poate demonstra că, în general, trebuie îndeplinită condiția

$$S \leqslant 0{,}2\Delta\nu_{1/2}. \tag{6.2}$$

Pentru multe spectrofotometre dispersia liniară, la lungimea de undă de 250 nm, este de aproximativ 25 Å. Dacă se lucrează cu o fantă cu lărgimea de 1 mm, de exemplu, atunci lărgimea spectrală a fantei devine egală cu

$$S = 25\ \text{Å/mm} \cdot 1\ \text{mm} = 25\ \text{Å} = 400\ \text{cm}^{-1}.$$

Se cunoaște, de asemenea, că lărgimile benzilor spectrale variază în limite foarte largi, de la 50 000 cm^{-1} (de pildă, banda nitrobenzenului, care are maximul la 270 nm) la cîteva sute de cm^{-1}, sau chiar mai înguste. Din exemplul dat se vede clar că nu se poate lucra cu lărgimi ale fantei de circa 1 mm, atunci cînd semilărgimile benzilor sînt de același ordin de mărime, sau mai mici ca lărgimea spectrală a fantei.

Dacă se lucrează cu fante prea mari, atunci conturul benzii (cel obținut experimental) este modificat față de cel real, în sensul că banda devine mult mai largă, iar intensitatea din maxim mai mică.

Un alt parametru, care determină condițiile optime în care pot fi înregistrate spectrele, este viteza de înregistrare a spectrelor. Acest fapt se datorește inerției pe care o prezintă receptorul de radiație împreună cu partea de amplificare a semnalelor primite. Dacă lungimea de undă a radiațiilor ce ajung pe receptor se modifică rapid și dacă viteza de înregistrare a spectrului este mare, atunci partea electronică a instalației de înregistrare nu reușește să redea toate modificările în conturul benzii cercetate (fig. 6.1). Pentru a evita aceste erori, trebuie ca viteza de înregistrare a spectrelor să satisfacă condiția

$$v \leqslant \Delta\nu_{1/2}/10\tau, \tag{6.3}$$

în care v este viteza de înregistrare a spectrului, în cm^{-1}/s, iar τ este constanta de timp a aparatului. În figura 6.1 este dat spectrul benzenului în stare de vapori, înregistrat cu spectrofotometrul Perkin-Elmer

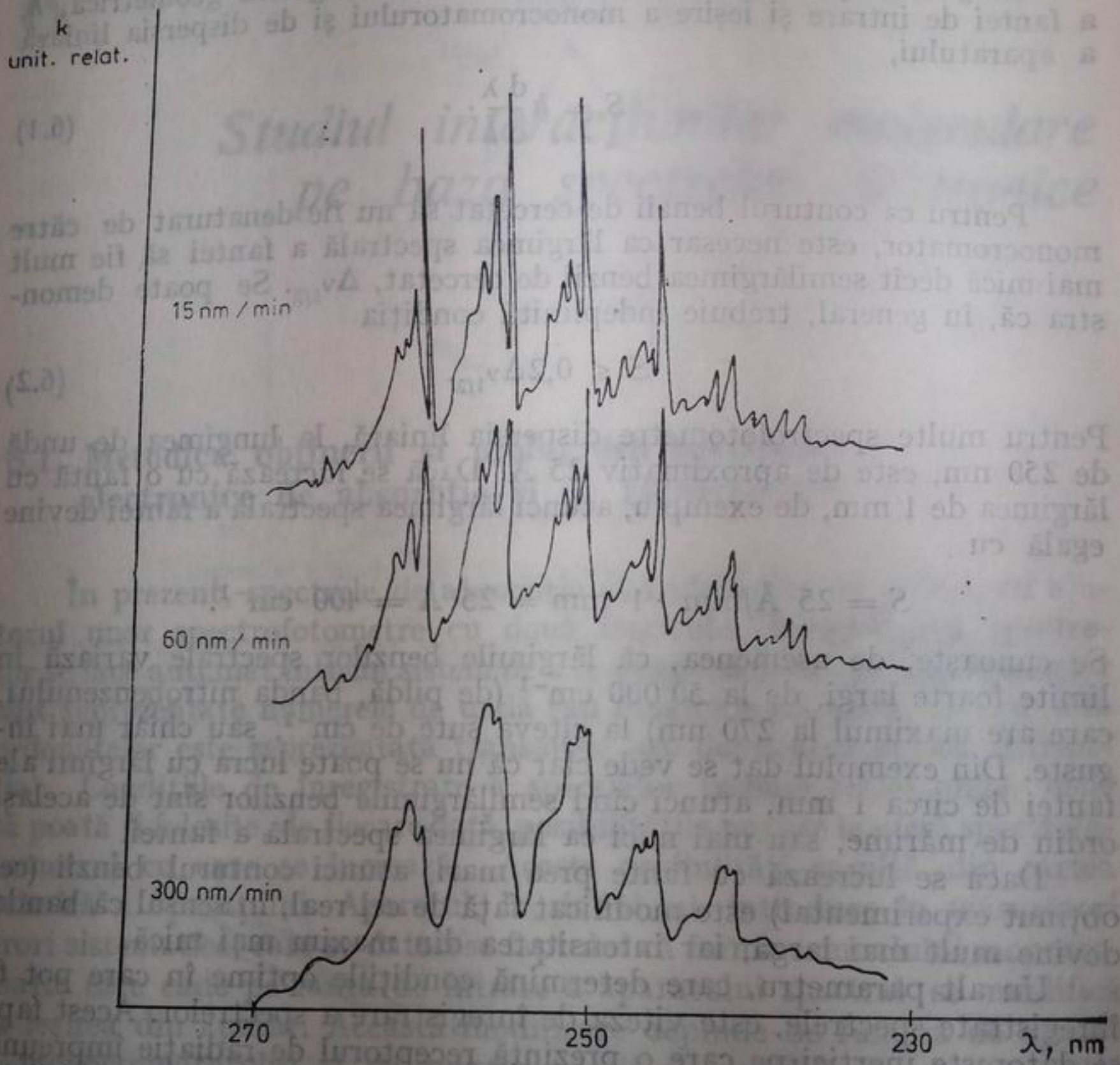


Fig. 6.1. Influența vitezei de înregistrare a spectrelor asupra contururilor benzilor spectrale.

402, folosind trei viteze de înregistare a spectrului. Constanta de timp utilizată este de 0,5 s.

Spectrofotometrele cu ajutorul cărora se obțin spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet și vizibil sînt, în prezent, capabile să înregistreze spectrele automat, iar cercetătorul trebuie să aleagă condițiile optime de lucru în privința vitezei de înregistrare și a transmisiilor sau extincțiilor optice. În prospectele aparatelor sînt specificate procedeele ce trebuie folosite pentru verificarea etalonării spectrofotometrului. Pentru verificarea exactității înregistrării lungimilor de undă,

de pildă, se trasează spectrul de absorbție al unei substanțe etalon și se verifică pozițiile maximelor obținute cu cele din literatura de specialitate. În domeniul spectral 190—460 nm se folosește ca etalon sticla de holmiu, iar în domeniul 530—800 nm sticla de didim. Iată și abaterile care pot fi admise: $\pm$ 0,4 nm la 200 nm, $\pm$ 0,7 nm la 350 nm, $\pm$ 1,9 nm la 500 nm, $\pm$ 4,8 nm la 700 nm și $\pm$ 7 nm la 800 nm.

Pentru a verifica dacă aparatul dă corect extincțiile optice se folosește o soluție care conține bicromat de potasiu ($c_1 = 120 \pm 0{,}5$ mg/dm^3) și acid sulfuric (N/100) ($c_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3). Folosind cuve de 10 mm grosime, se înregistrează spectrul, iar extincțiile măsurate la lungimile de undă 235, 257, 313 și 350 nm nu trebuie să difere de cele din literatura cu mai mult de 0,005 unități.

Spectrele electronice de emisie (fluorescență) sînt înregistrate, în general, cu ajutorul unor instalații spectrofotometrice realizate cu mijloace proprii în diferite laboratoare de cercetare. Schema de principiu a unei asemenea instalații este dată în figura 6.2. În această instalație ca sursă spectrală este folosită o lampă cu xenon, de 1 000 W. Radiația excitatoare este obținută cu ajutorul unui monocromator. Spectrele de emisie realizate cu ajutorul unor asemenea instalații ar trebui să reprezinte dependența intensității fluorescenței, exprimată prin numărul de cuante emise într-un interval de frecvențe egal cu unitatea, de frecvența sau numărul de undă, ν. Dacă se notează cu Q numărul total de cuante emise pentru toate numerele de undă, atunci $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\nu$ reprezintă intensitatea fluorescenței pentru numărul de undă ν. Prin urmare, un grafic al dependenței $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\nu$ de ν reprezintă spectrul de fluorescență adevărat al unei substanțe, adică spectrul neafectat de erori. În mod curent, este însă mai comod să se lucreze cu unități relative, nu cu unități absolute.

Dacă se înregistrează un spectru de fluorescență în condițiile în care lărgimea fantei și sensibilitatea fotomultiplicatorului rămîn constante, atunci curba obținută reprezintă un spectru de fluorescență aparent sau necorectat. Pentru a obține un spectru de fluorescență adevărat, adică unul corectat, trebuie introduse niște corecții care să ia în considerare atît sensibilitatea spectrală a fotomultiplicatorului cît și pe cea a monocromatorului.

Parker [174] a arătat că între semnalul dat de fotomultiplicator, A_ν, pentru un număr de undă ν, și sensibilitatea spectrală a instalației (fotomultiplicator plus monocromator) există relația

$$A_\nu = \left(\frac{\mathrm{d}\,Q}{\mathrm{d}\,\nu}\right) \cdot (S_\nu), \tag{6.4}$$

în care S_ν este sensibilitatea spectrală a instalației (fotomultiplicator, plus monocromator, plus sistemul de iluminare a fantei). Cu ajutorul

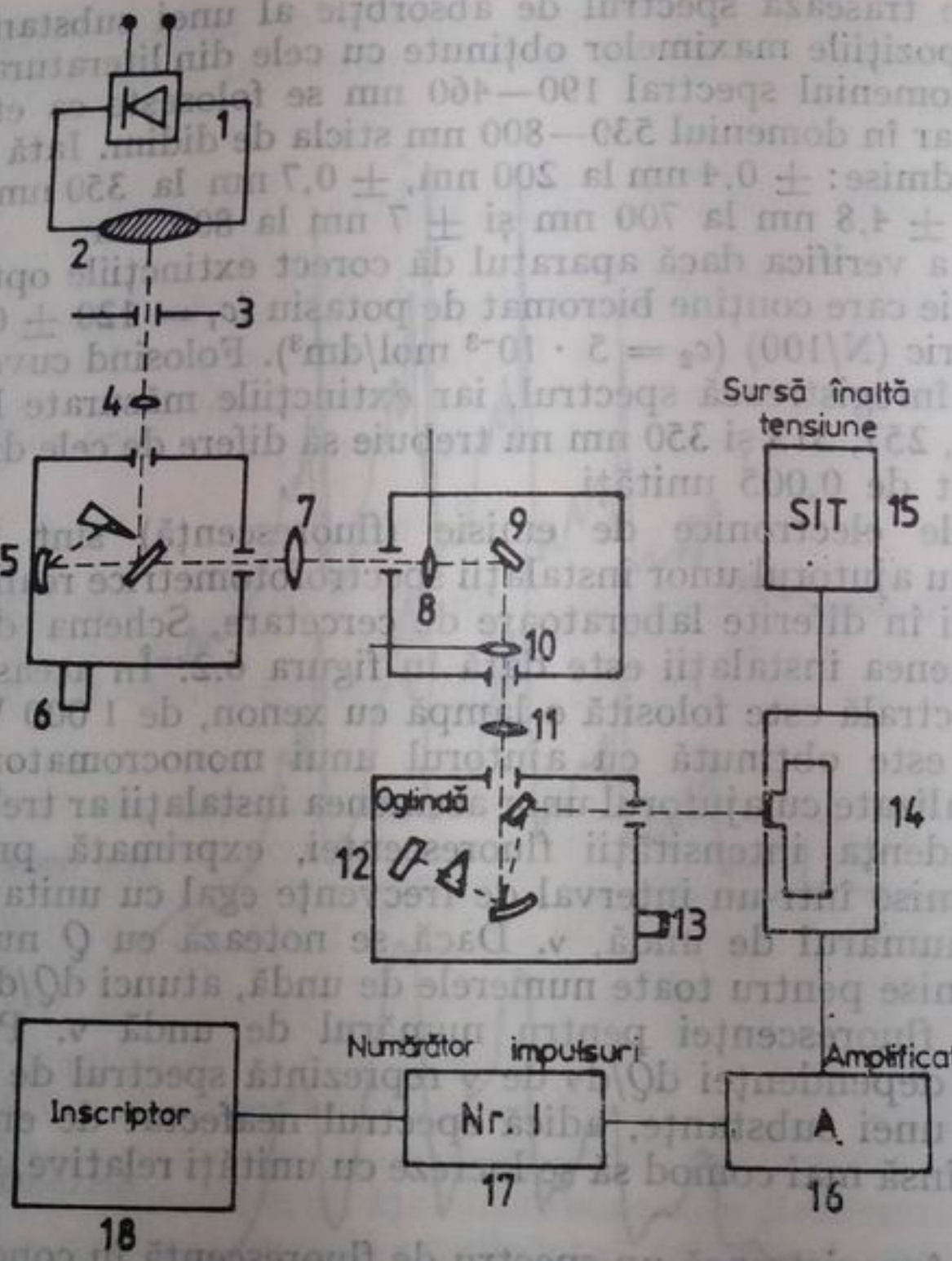


Fig. 6.2. Schema de principiu a unei instalații de înregistrare a spectrelor electronice de fluorescență:

1 — sursa de alimentare a lămpii; *2* — lampa de xenon de 1 000 W; *3* — diafragma; *4* — lentila condensor; *5*, *12* — monocromatoare: *6* și *13* — motoraș e; *7* *8*, *10*, *11* — lentile de cuarț; *9* — cuve cu substanța de studiat; *14* — fotomultiplicator; *15* — stabilizator de înaltă tensiune; *16* — amplificator de impulsuri; *17* — numărător de impulsuri; *18* — înregistrator.

relației (6.4) se pot calcula și trasa spectrul de fluorescență adevărat, dacă se cunoaște sensibilitatea spectrală a instalației. În acest scop, ordonatele curbei de fluorescență, trasată de inscriptor (A_ν). trebuie împărțite la valorile corespunzătoare ale sensibilității spectrale (S_ν) și trasat, bineînțeles, din nou, spectrul de fluorescență.

Pentru determinarea sensibilității spectrale a instalației, trebuie folosită o sursă cu o distribuție spectrală cunoscută. În acest scop se

poate folosi pentru domeniul vizibil o lampă cu filament de wolfram, la care se poate cunoaște temperatura filamentului, iar lampa trebuie să se alimenteze de la o sursă care să debiteze un curent electric constant. Apoi, utilizînd relația lui Planck, scrisă sub forma

$$\frac{dQ}{d\nu} = \frac{0{,}3127\, A\nu^2}{\exp\left(14\,384\,\frac{\nu}{T}\right) - 1} \frac{\text{einstein}}{\text{s} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{cm}^2} \tag{6.5}$$

se poate determina distribuția spectrală $dQ/d\nu$. În relația (6.5) ν este exprimat în μm^{-1}, iar A reprezintă suprafața filamentului. În continuare se poate proceda în două moduri. Radiațiile care vin de la lampa cu filamentul de wolfram sînt trimise mai întîi pe o plăcuță acoperită cu oxid de magneziu, așezată în fața fantei, după reflexia pe plăcuță, radiațiile ajungînd pe fanta de intrare a monocromatorului. Se ajustează astfel plăcuța acoperită cu oxid de magneziu, încît colimatorul să fie umplut în întregime cu radiații. Valorile intensității lămpii pentru fiecare număr de undă în parte sînt înmulțite cu coeficientul de reflexie al oxidului de magneziu pentru radiația respectivă. Sensibilitatea spectrală a instalației se poate calcula, după aceea, cu relația

$$S_\nu = \frac{A_{SF}}{\frac{dQ}{d\nu}}, \tag{6.6}$$

în care A_{SF} este semnalul dat de fotomultiplicator pentru o radiație de o anumită lungime de undă. Dacă nu se folosește oglinda acoperită cu oxid de magneziu, atunci este necesar să se facă mai multe măsurători, așezînd lampa în diferite poziții față de axa optică a aparatului, pentru a realiza iluminarea diferitelor părți ale colimatorului. Acest lucru este necesar, deoarece coeficientul de transmisie al monocromatorului depinde de modul în care este umplut cu radiații unghiul solid sub care se vede lentila colimatorului din centrul fantei de intrare.

Lămpile cu filament de wolfram sînt însoțite de certificate în care datele necesare calibrării sînt furnizate în unități energetice (watt) pe intervalul de lungimi de undă considerat ($dE/d\lambda$). Legătura dintre $dE/d\lambda$ și distribuția spectrală, $dQ/d\nu$, pentru o anumită radiație, este dată de expresia

$$\frac{dQ}{d\nu} = \lambda^3 \frac{dE}{d\lambda}, \tag{6.7}$$

iar sensibilitatea spectrală a instalației pentru radiația considerată este

$$S_\nu = \frac{A_{SF}}{\lambda^3 \frac{dE}{d\lambda}}, \tag{6.8}$$

În figura 6.3 este dată reprezentarea grafică a rezultatelor calculelor necesare pentru determinarea curbei sensibilității spectrale a unei instalații de înregistrare a spectrelor de fluorescență în domeniul vizibil, în componența căreia intră un monocromator cu prismă de sticlă și un fotomultiplicator de tip E.M.I 9558 [175]. Simbolurile din figura 6.3 reprezintă: A — distribuția relativă a intensității spectrale a unei lămpi standard cu filament de wolfram, pentru o temperatură de 2 856 K (adică $dE/d\lambda$); B — aceeași mărime, dar raportată la numere de undă (adică $dQ/d\nu$); C — semnalul dat de fotomultiplicator pentru o lărgime constantă a fantei; D — curba sensibilității spectrale, S_ν, adică ordonatele curbei C împărțite la ordonatele curbei B. Toate curbele sînt normate pentru lungimea de undă de 0,56 μm.

Metoda descrisă este valabilă pentru domeniul vizibil al spectrului, deoarece în domeniul ultraviolet nu se cunoaște cu precizie distribuția spectrală a intensității lămpilor folosite. Pentru acest domeniu, o metodă de determinare a sensibilității spectrale a instalației spectrofotometrice este descrisă în lucrarea [176].

În cazul în care există la îndemînă o serie de compuși pentru care sînt cunoscute deja spectrele de fluorescență, se poate afla sensibilitatea

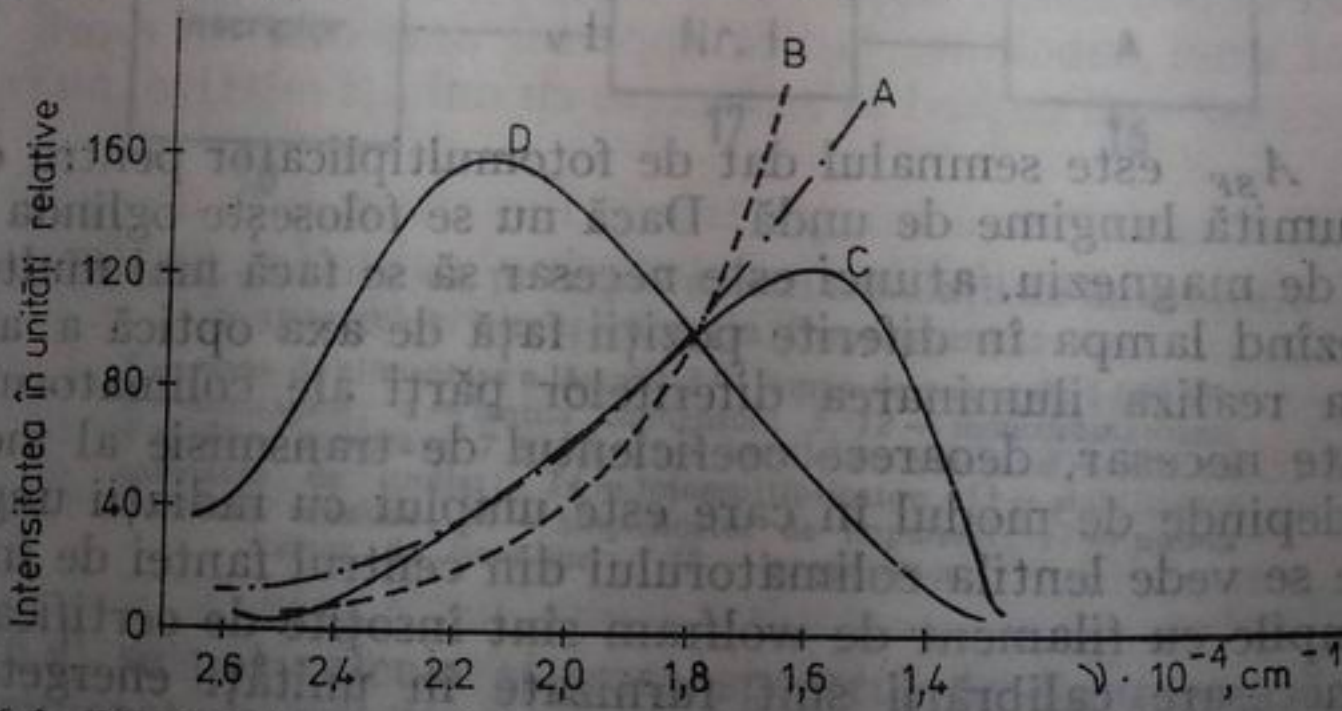


Fig. 6.3. Reprezentarea grafică a calculelor necesare pentru determinarea curbei sensibilității spectrale a unei instalații de înregistrare a spectrelor de fluorescență, în domeniul vizibil.

spectrală a instalației procedînd în modul următor. Se înregistrează cu instalația spectrofotometrică realizată spectrul de fluorescență al unei substanțe etalon. Din spectru se poate determina mărimea A_{SF} pentru

fiecare număr de undă în parte. Avînd deja cunoscută cantitatea $dQ/d\nu$ pentru substanța standard, cu ajutorul relației (6.6) se poate determina sensibilitatea spectrală a instalației pentru tot domeniul spectral în care se întinde banda de fluorescență considerată.

Cînd se recurge la metoda expusă mai sus este necesară asigurarea că substanța standard nu conține și alte impurități fluorescente. Trebuie lucrat, bineînțeles, în aceleași condiții de temperatură, de concentrație, trebuie folosit același solvent, este necesar să fie același pH etc., este nevoie deci să fie îndeplinite toate datele de calibrare în care a fost trasat spectrul substanței standard. Substanțele standard cel mai des folosite în acest scop sînt bisulfatul de chinină, solvit în acid sulfuric diluat (0,1 sau 1,0 normal) și antracenul. În cazul în care pentru substanțele standard este dată sensibilitatea spectrală calculată în numere de undă, atunci se poate afla, dacă este nevoie, sensibilitatea spectrală în funcție de lungimea de undă, λ, folosind relația

$$S_\lambda = S_\nu \cdot \lambda^2. \tag{6.9}$$

În toate cazurile se impune înregistrarea spectrelor de fluorescență în asemenea condiții încît efectul de reabsorbție (absorbția radiației fluorescente chiar de către soluție) să fie minim.

Redăm, în continuare, unele procedee de prelucrare a benzilor electronice, în scopul determinării unor caracteristici spectrale ale moleculelor care urmează a fi studiate.

De obicei, benzile electronice pot fi caracterizate cu ajutorul următorilor parametri: poziția benzii, trasată în scara numerelor de undă sau a lungimilor de undă, valoarea intensității benzii în maxim, intensitatea integrală a benzii, semilărgimea benzii și asimetria benzii.

Poziția unei benzi electronice poate fi exprimată prin valoarea frecvenței exprimate în numere de undă, sau prin valoarea lungimii de undă ce corespunde absorbției sau emisiei maxime. Determinarea frecvenței tranziției electronice pure este relativ dificilă pentru substanțele care nu prezintă fluorescență. Aceleași dificultăți sînt întîmpinate și în cazul în care substanțele prezintă fluorescență, dar nu se supun legii simetriei în oglindă. Aici vom prezenta însă unele metode de determinare a frecvenței tranziției electronice pure, valabile pentru toate substanțele, indiferent dacă spectrele de absorbție și de emisie se supun sau nu legii simetriei de oglindire. Dificultatea acestor metode constă în faptul că trebuie depus un volum mare de muncă, și, în plus, precizia poate fi foarte bună numai în cazul în care benzile electronice sînt înguste. În cazul unor benzi electronice înguste se poate determina cu suficientă precizie frecvența sau lungimea de undă care corespunde absorbției sau emisiei maxime. Cînd benzile electronice sînt largi, pentru deter-

minarea frecvenței sau lungimii de undă ce corespunde maximului benzii se pot aplica metodele prezentate în figura 6.4.

Prima dintre ele constă în aceea că se duce o dreaptă tangentă la banda spectrală în punctul în care absorbția este maximă, dreaptă

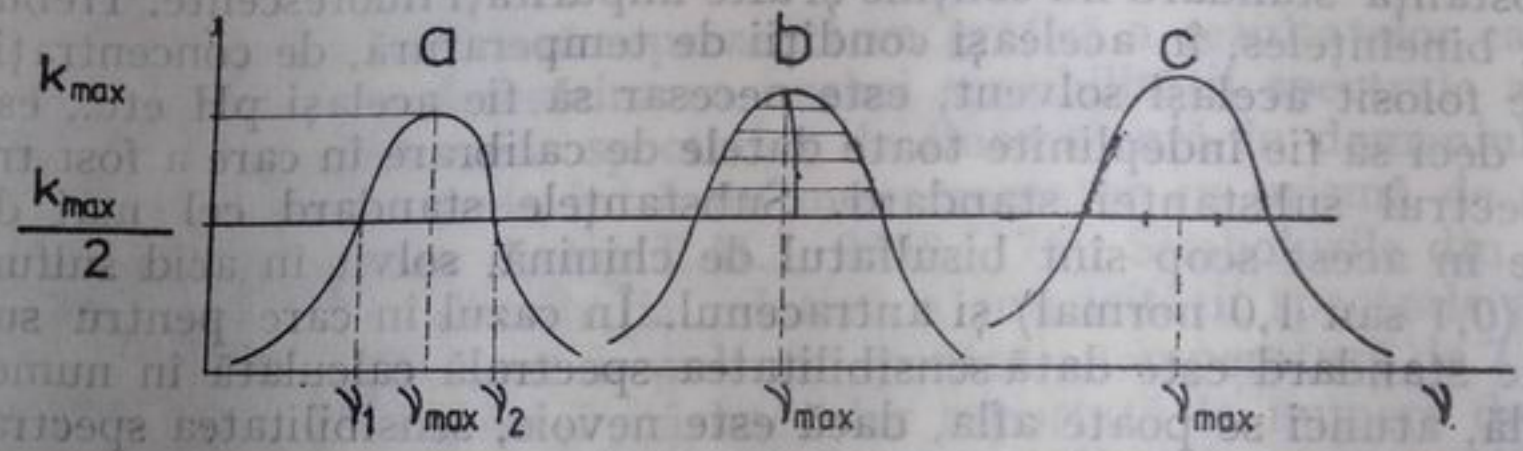


Fig. 6.4. Metode de a determina frecvența sau lungimea de undă a maximului benzilor largi.

care este paralelă cu axa numerelor de undă (fig. 6.4, a). În figura 6.4 se consideră că linia zero a aparatului spectral coincide cu axa numerelor de undă. Abscisa punctului de tangență dă frecvența ce corespunde absorbției maxime.

Dacă benzile electronice sînt asimetrice (fig. 6.4, b) se procedează altfel. Se duc 5—8 linii paralele cu axa absciselor, care împart aproximativ uniform partea superioară a benzii studiate. Se împart segmentele obținute la jumătate și se unesc mijloacele lor cu o curbă continuă. Intersecția acestei linii cu conturul benzii dă frecvența (abscisa) ce corespunde absorbției maxime.

Pentru benzi simetrice se mai folosește un procedeu de determinare a frecvenței ce corespunde absorbției maxime. Se duce un segment paralel cu axa absciselor, la jumătatea intensității maxime. Segmentul respectiv poate fi numeric egal cu semilărgimea benzii considerate. Abscisa mijlocului acestui segment dă frecvența ce corespunde absorbției maxime.

Dacă se lucrează cu aparate spectrale care dau distribuțiile de intensități în scara lungimilor de undă, iar rezultatul căutat trebuie să conțină distribuțiile de intensități în scara numerelor de undă, atunci trebuie ținut cont de precizia pe care o asigură aparatul în determinarea lungimii de undă care corespunde absorbției maxime. Este util un exemplu. Nitrobenzenul prezintă o bandă electronică de absorbție cu maximul la 268 nm. Dacă aparatul cu care se lucrează asigură în acel domeniu

o precizie de 1 nm, se poate afla poziția maximului benzii în numere de undă cu ajutorul relației

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 37\,313 \text{ cm}^{-1}.$$

Eroarea comisă, exprimată în numere de undă, va fi egală cu

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{1}{(268)^2 \cdot 10^{-7}} \approx 150 \text{ cm}^{-1}.$$

Așa că poziția maximului benzii trebuie scrisă astfel încît să se țină cont și de precizia pe care o asigură aparatul,

$$\nu = 37\,300 \pm 150 \text{ cm}^{-1}.$$

O altă mărime cu ajutorul căreia se pot caracteriza benzile spectrale este semilărgimea benzii, care a fost definită în capitolul 2 al acestei lucrări.

În fine, asimetria benzii se definește prin factorul de asimetrie, ρ, determinat din relația

$$\rho = \frac{\nu_{max} - \nu_2}{\nu_1 - \nu_{max}}. \qquad (6.10)$$

Spectrele electronice conțin, de obicei, mai multe benzi, iar de foarte multe ori unele dintre ele se și suprapun. Din această cauză prezintă interes problema separării benzilor care se suprapun. Cel mai simplu

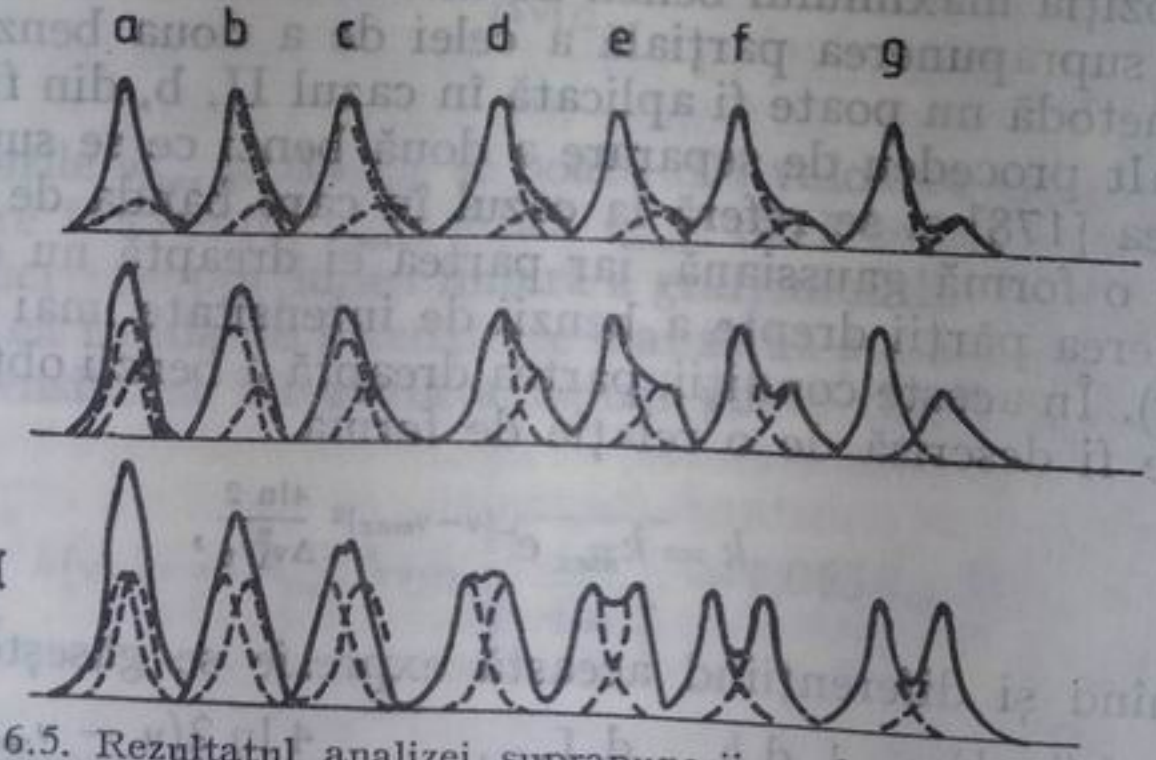


Fig. 6.5. Rezultatul analizei suprapunerii a două benzi.

caz este acela al suprapunerii a două benzi. Rezultatul suprapunerii depinde de intensitatea relativă și de așezarea reciprocă a celor două benzi. În figura 6.5 este dat rezultatul unei asemenea analize, prezen-

tate în lucrarea [177]. Cele două benzi au aceeași semilărgime (8 mm) și sînt deplasate unele față de altele după cum urmează: 3 mm (a), 6mm (b), 7,5 mm (c), 9 mm (d), 10,5 mm (e), 12 mm (f), 15 mm (g). Intensitățile relative se află în raporturile: 1 : 5 (I), 1 : 2 (II) și 1 : 1 (III).

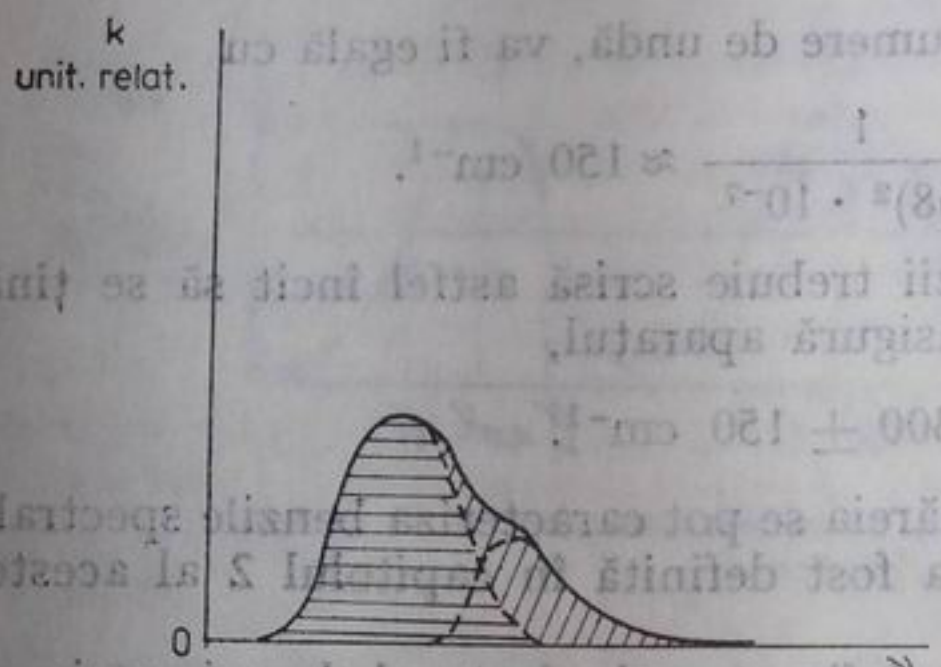


Fig. 6.6. Separarea grafică a două benzi.

Prin operația de separare a două benzi se urmărește de fapt determinarea poziției maximului benzii de intensitate mai mică și intensitatea ei integrală. Dacă se știe că banda de intensitate mai mare este simetrică, atunci se poate construi, pe hîrtie milimetrică, partea dreaptă a benzii, care trebuie să fie simetrică cu partea stîngă, care se consideră neafectată de prezența celei de a doua benzi (v. fig. 6.5, cazurile I, d, e, f și II, c, d, e). În aceste condiții, se scade, grafic, din conturul total, conturul benzii de intensitate mai mare. Această operație implică scăderea unor ordonate. Diferențele obținute determină conturul benzii de intensitate mai slabă (fig. 6.6).

Metoda de separare prezentată mai sus dă rezultate bune în cazul în care poziția maximului benzii de intensitate mai mare nu este modificată de suprapunerea parțială a celei de a doua benzi. De exemplu, această metodă nu poate fi aplicată în cazul II, b, din figura 6.5.

Un alt procedeu de separare a două benzi ce se suprapun este dat în lucrarea [178] și se referă la cazul în care banda de intensitate mai slabă are o formă gaussiană, iar partea ei dreaptă nu este afectată de suprapunerea părții drepte a benzii de intensitate mai mare (fig. 6.5, II, e, f, g). În aceste condiții, partea dreaptă a benzii obținute la inscriptor poate fi descrisă de o relație de forma

$$k = k_{max}\, e^{-(\nu-\nu_{max})^2 \frac{4\ln 2}{\Delta\nu_{1/2}^2}}, \tag{6.11}$$

Logaritmînd și diferențiind această expresie se găsește

$$\frac{d(\ln k)}{d\nu} = \frac{1}{k}\frac{dk}{d\nu} = \frac{d}{d\nu}\left[\lg k_{max} - \frac{4\ln 2(\nu-\nu_{max})^2}{\Delta\nu_{1/2}^2}\right] = -\frac{8\ln 2}{\Delta\nu_{1/2}^2}(\nu-\nu_{max}) \tag{6.12}$$

sau încă

$$\frac{1}{k}\frac{\Delta k}{\Delta \nu} = -\frac{8 \ln 2}{\Delta \nu_{1/2}^2}(\nu - \nu_{max}). \qquad (6.13)$$

Din ultima relație rezultă că măsurînd creșterea relativă a extincției raportată la un interval $\Delta\nu$ de numere de undă și reprezentînd produsul $\frac{1}{k}\frac{\Delta k}{\Delta \nu}$ în funcție de ν, se obține o porțiune liniară a cărei prelungire intersectează axa absciselor la o frecvență $\nu = \nu_{max}$, adică de aici se poate afla numărul de undă ce corespunde absorbției maxime pentru banda de intensitate mai salbă (fig. 6.7). În figura 6.7 punctele se așază pe o dreaptă numai pentru porțiunea de contur care se găsește departe de maximul benzii de intensitate slabă, adică acolo unde contorul nu este afectat de suprapunerea benzii de intensitate mai mare.

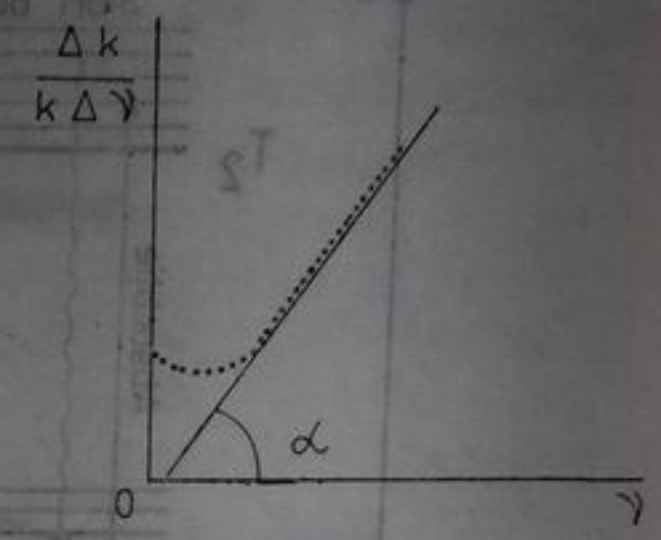


Fig. 6.7. Reprezentarea grafică a funcției (6.13).

Panta dreptei din figura 6.7 permite și determinarea semilărgimii benzii a doua,

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{8 \ln 2}{\Delta \nu_{1/2}^2}. \qquad (6.14)$$

Cunoscînd valorile ν_{max} și $\Delta\nu_{1/2}$, se poate afla valoarea extincției molare, corespunzătoare frecvenței ν_{max}, adică k_{max}, dacă se utilizează o valoare a lui k ce se înscrie pe porțiunea liniară a graficului din figura 6.7. Ținînd cont de faptul că banda de intensitate mai slabă s-a admis a avea o formă gaussiană, intensitatea integrală a benzii poate fi aflată cu o formulă de forma

$$\int_0^\infty k(\nu)\mathrm{d}\nu = k_{max}\Delta\nu_{1/2}\sqrt{\frac{\pi}{4\ln 2}} = 1{,}063 k_{max}\Delta\nu_{1/2}. \qquad (6.15)$$

Problema separării suprapunerilor de benzi se pune deosebit de acut în analiza spectrală cantitativă și în prezent se alcătuiesc programe pentru separarea benzilor de forme arbitrare, folosind în acest scop calculatoarele electronice [179, 180].

6.2. Metode de analiză a substanțelor, bazate pe spectrele moleculare electronice de emisie

Studiul spectrelor moleculare de emisie permite, printre altele, și stabilirea gradului de puritate a unor substanțe. În acest scop, trebuie

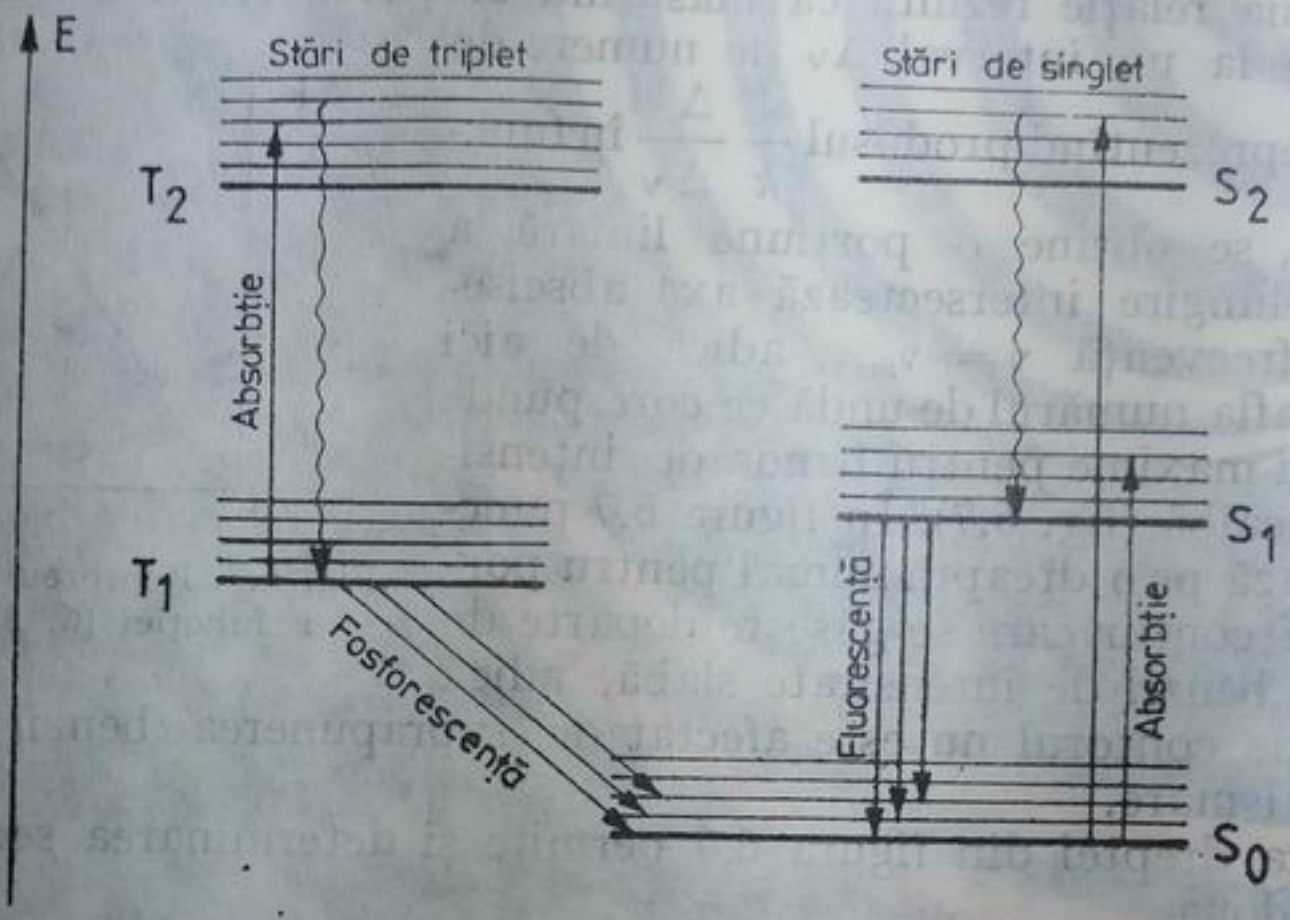


Fig. 6.8. Schema nivelelor energetice pentru o substanță organică ce prezintă atît fluorescență cît și fosforescență.

ținut cont, în primul rînd, că emisia fluorescentă se produce totdeauna în urma unei tranziții electronice din starea excitată de singlet, de cea mai joasă energie. Singurele excepții cunoscute le constituie azulina și derivații de azulină.

Fosforescența substanțelor apare totdeauna în urma unei tranziții electronice din cea mai joasă stare de triplet în starea fundamentală de singlet. Deocamdată nu se cunosc excepții de la această regulă. Pentru a înțelege mai bine aceste efecte, în figura 6.8 este dată schema nivelelor energetice pentru o substanță organică, ce prezintă atît fluorescență, cît și fosforescență. Dispunerea relativă a spectrelor de absorbție, fluorescență și fosforescență este prezentată în figura 6.9.

Faptele experimentale dovedesc că spectrele de florescență și cele de fosforescență, emise de către substanțe pure, nu depind de lungimea de undă a radiației excitatoare. Excepții de la această regulă nu se cunosc.

Spectrele de excitare a fluorescenței corectate sînt apropiate sau chiar identice cu spectrele de absorbție. Această afirmație este valabilă

în cazul în care substanțele nu se descompun și nici nu are loc un transfer de energie intramolecular în timpul excitării.

Referitor la pozițiile benzilor, banda de fluorescență se găsește, în general, în imediata apropiere a benzii de absorbție de cea mai mare

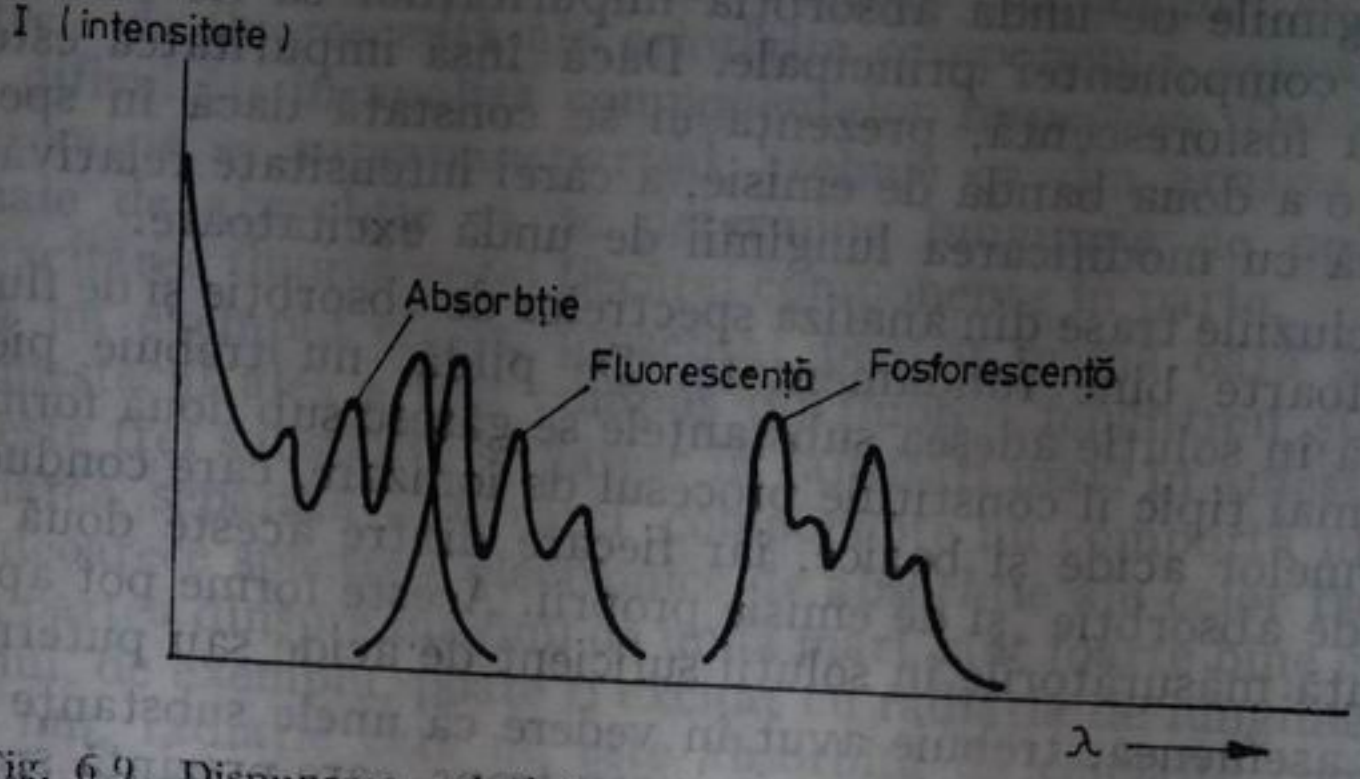


Fig. 6.9. Dispunerea relativă a spectrelor de absorbție, fluorescență și fosforescență.

lungime de undă, în partea lungimilor de undă lungi. Se cunosc totuși și multe excepții de la această regulă. Banda de fosforescență se găsește la lungimi de undă mai mari decît banda de fluorescență. Excepții de la această regulă nu se cunosc, deocamdată.

Toate legitățile enumerate mai sus pot fi utilizate pentru determinarea purității compușilor fluorescenți sau fosforescenți. Pot fi folosite, de asemenea, și pentru punerea în evidență a unor fracții intermediare, obținute într-un proces de analiză chimică a unor substanțe. Trebuie avut însă grijă să se lucreze numai cu soluții diluate, deoarece la concentrații mari pot apărea unele fenomene suplimentare (stingerea fluorescenței, reabsorbție etc.).

Iată cum se pot folosi legitățile de mai sus. În cazul în care există o substanță fluorescentă, dacă banda de fluorescență se află la lungimi de undă mai scurte decît banda electronică de absorbție de cea mai mare lungime de undă, atunci fluorescența se datorește unor impurități care se găsesc în substanță. Analog, dacă banda de fosforescență apare la lungimi de undă mai scute decît banda de fluorescență, atunci sigur în eșantionul de studiat există mai multe substanțe.

Se întîmplă adesea să apară o bandă slabă de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari, sub forma unei cozi. Uneori, această bandă slabă este determinată de o tranziție electronică de intensitate mică, dar mult mai des aceasta se datorește prezenței impurităților. Pentru

argumentarea uneia sau alteia dintre afirmații este necesară obținerea spectrului de excitare a fluorescenței. Dacă banda slabă se datorește impurităților, atunci spectrul de excitare în acel domeniu spectral este mai puțin intens decît spectrul de absorbție. Se mai întîmplă ca pentru toate lungimile de undă absorbția impurităților să fie mai mică decît absorbția componentei principale. Dacă însă impuritatea este fluorescentă sau fosforescentă, prezența ei se constată dacă în spectru este prezentă o a doua bandă de emisie, a cărei intensitate relativă se modifică odată cu modificarea lungimii de undă excitatoare.

Concluziile trase din analiza spectrelor de absorbție și de fluorescență trebuie foarte bine fundamentate. De pildă, nu trebuie pierdut din vedere că în soluție adesea substanțele se găsesc sub două forme. Exemplul cel mai tipic îl constituie procesul de ionizare, care conduce la apariția formelor acide și bazice, iar fiecare dintre aceste două forme au spectre de absorbție și de emisie proprii. Aceste forme pot apărea dacă se execută măsurătorile în soluții suficient de acide sau puternic bazice.

De asemenea, trebuie avut în vedere că unele substanțe în soluție pot exista sub formă de izomeri cis sau trans, care prezintă spectre diferite și, prin urmare, s-ar putea conchide că substanța respectivă nu este curată.

Referitor la poziția benzii de fluorescență în comparație cu benzile de absorbție se pot face următoarele afirmații. După cum reiese din figura 6.9, banda de fluorescență se găsește, de obicei, în imediata apropiere a benzii de absorbție de cea mai mare lungime de undă, în partea lungimilor de undă mari. Dar la această situație se poate ajunge și dacă există în proba de analizat impurități, care dau fluorescență, fără ca compușii de analizat să fie fluorescenți. De multe ori, deplasări Stokes mari ale benzii electronice de fluorescență se datoresc transferului protonic intramolecular [182] sau din cauza altor efecte de solvent. Deplasări Stokes mari se obțin și în cazul în care se produce disocierea electrolitică în stare excitată. De aceea, se impune să se lucreze cu soluții care să aibă pH-ul mare (sau suficient de mic), cînd disocierea în stare excitată este neînsemnată.

Un alt fenomen care duce la apariția de noi benzi de emisie îl constituie formarea excimerilor. Acest fenomen nu este însă prea folosit în scopuri analitice, deoarece în majoritatea cazurilor se lucrează cu concentrații mici, cînd formarea dimerilor este neînsemnată.

Cînd se lucrează cu soluții la temperaturi joase, pot să apară pe neașteptate noi benzi de emisie. Aceste benzi trebuie tratate cu foarte multă atenție, pentru că pot fi date de o parte din substanța solvită, ce cristalizează în procesul de răcire. Prezența substanței sub formă cristalină și sub formă solvită este echivalentă cu prezența a două

substanțe diferite, deoarece, în general, cristalele au spectre de fluorescență și de fosforescență specifice.

Analiza amestecurilor de substanțe impune mai întîi cunoașterea spectrelor de absorbție și de fluorescență ale componentelor în stare pură. Dacă spectrul de emisie al uneia dintre componente se deosebește de spectrele de fluorescență ale celorlalte componente, atunci nu se întîmpină dificultăți în analiza componentelor respective. Dacă însă spectrele de emisie se suprapun parțial, trebuie ca din analiza spectrelor individuale de absorbție să se determine lungimile de undă optime pentru excitarea fluorescenței fiecărei componente în parte.

Iată un exemplu clasic, prezentat pentru prima oară în lucrarea [182]. Amestecul ales a fost compus din fluoren, fenantren și antracen. Dacă aceste trei substanțe se găsesc în cantități mari în amestec, atunci determinarea separată a fiecărei componente nu comportă nici o dificultate, deoarece spectrele electronice de absorbție ale celor trei componente, în partea dinspre lungimi de undă mari, sînt foarte bine conturate. Antracenul, de exemplu, poate fi excitat cu radiația de lungime de undă $\lambda = 366$ nm, radiație care nu este absorbită de celelalte componente. Fenantrenul poate fi excitat cu radiația de lungime de undă $\lambda = 313$ nm, care nu este absorbită de către fluoren. Cu radiația de la 313 nm se poate excita și spectrul de fluorescență al antracenului, dar dacă se folosește radiația de lungime de undă $\lambda = 350$ nm, spectrul de fluorescență al antracenului nu mai apare. Fluorenul poate fi excitat cu o radiație de lungime de undă $\lambda = 315$ nm, radiație care nu este absorbită nici de antracen și nici de fenantren.

Modul de lucru descris poate fi folosit în analiza unui mare număr de amestecuri. Spectrul de emisie (fluorescență) neperturbat de prezența altor compuși poate fi obținut numai pentru componenta care are absorbție la lungimi de undă mari în comparație cu pozițiile benzilor de absorbție ale celorlalte componente. Un exemplu interesant este prezentat în lucrarea [183], în care este măsurat spectrul de emisie al perilenului, excitat cu radiația $\lambda = 430$ nm, în prezența a 25 hidrocarburi aromatice. Dacă se alege atent lungimea de undă excitatoare, se poate obține aproape neperturbat și spectrul benz-(a)-pirenului. De exemplu, este extrem de dificil de separat cromatografic perilenul de benz-(a)-piren. Radiația de lungime de undă $\lambda = 295$ nm este absorbită mai slab de către perilen în comparație cu benz-(a)-pirenul; dacă se excită cu această radiație amestecul format din perilen și benz-(a)-piren, aflate în cantități egale, atunci se poate obține spectrul de fluorescență al ultimei componente, aproape nealterat.

Dacă amestecul este de așa natură încît nu se poate alege o lungime de undă excitatoare potrivită, atunci se poate modifica pH-ul soluției pînă cînd una dintre componete se transformă într-o astfel de substanță

(formă acidă sau formă bazică) încît să aibă o bandă de absorbție deplasată spre lungimi de undă mari, adică într-un domeniu spectral în care alte componente nu mai deranjează. Așa, de pildă, în acid clorhidric concentrat, limita spre lungimi de undă mari a spectrului de absorbție a benz-(a)-perilenului se deplasează de la aproximativ 400 nm, la 520 nm și, în consecință, banda de emisie apare la 546 nm. Așa cum s-a arătat în lucrarea [183], procedînd astfel, această substanță poate fi identificată și determinată calitativ în prezența altor 50 de hidrocarburi aromatice.

Dacă amestecurile de substanțe nu au spectre electronice de absorbție mult diferite, se impune și obținerea spectrelor de excitare a fluorescenței. În acest fel, cresc mult posibilitățile de identificare a componentelor care fac parte din amestec. Spectrul de excitare corectat dă, în fond, posibilitatea să se cunoască distribuția de intensitate în spectrul de absorbție al compusului care este fluorescent în condițiile în care amestecul conține cantități mari de alți compuși, care pot absorbi în același domeniu spectral. O asemenea analiză a fost efectuată de Parker în 1957 [184] și se referă la determinarea antioxidanților din cauciucul vulcanizat. Drept antioxidanți se folosesc compușii α-fenilnaftilamina și β-fenilnaftilamina, care au benzi intense de fluorescență cu maximele la 427 și, respectiv, 413 nm (fig. 6.10). În figura 6.10, a sînt date spectrul

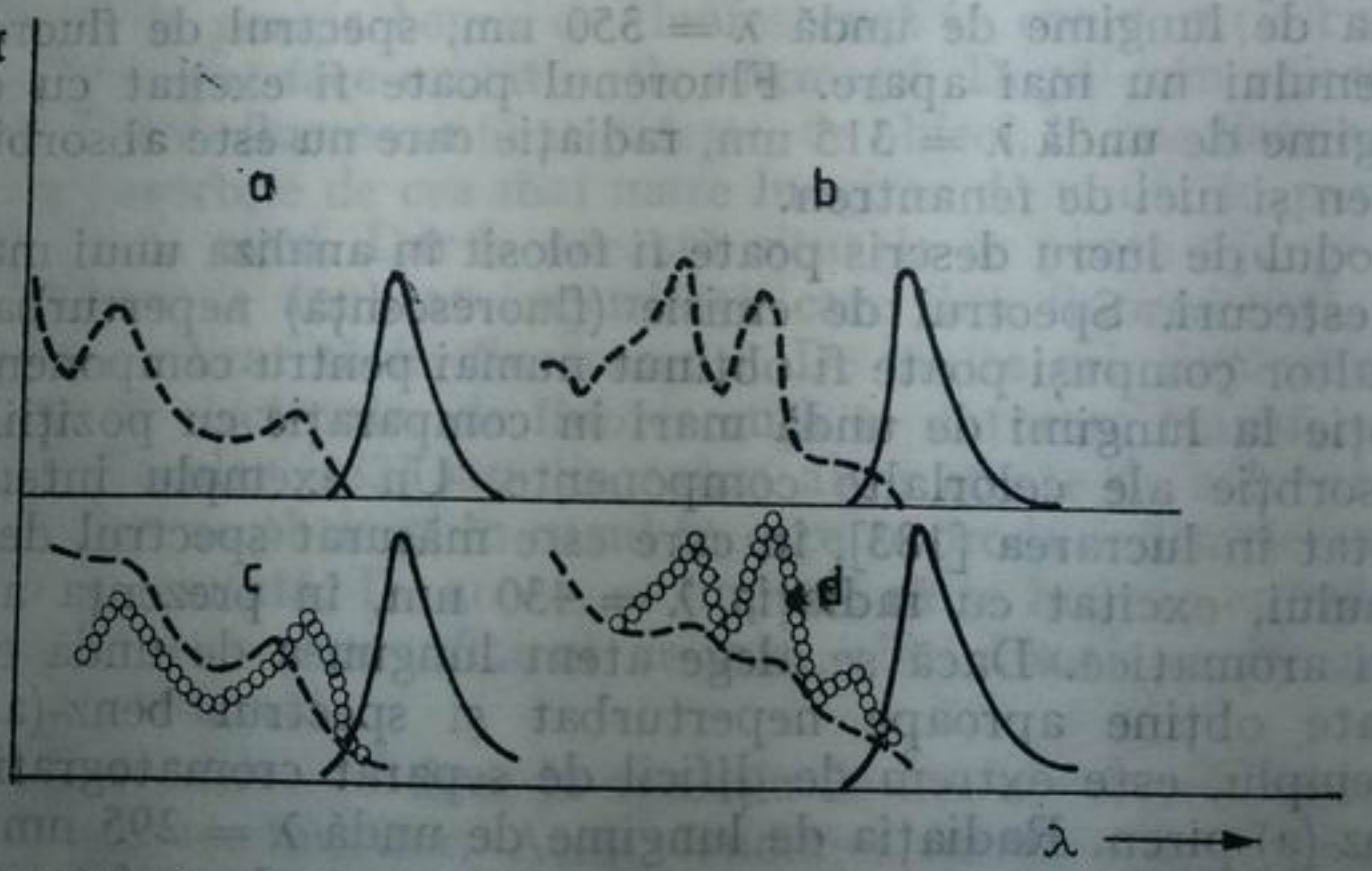


Fig. 6.10. Spectrele de absorbție, fluorescență și de excitare a fluorescenței ale substanțelor:
N-fenil-α-naftilamină, N-fenil-β-naftilamină și extract de cauciuc care conține N-fenil-α-naftilamină.

de absorbție (linie punctată) și spectrul de fluorescență (linie plină) pentru substanța pură N-fenil-α-naftilamină; în figura 6.10 b, aceleași spectre pentru substanța N-fenil-β-naftilamină; în figura 6.10, c sînt

date spectrele de absorbție, fluorescență și spectrul de excitare a fluorescenței (linia formată din cerculețe) ale unui extract de cauciuc, care conține N-fenil-α-naftilamină; în fine, în figura 6.10, d sînt reprezentate spectrele de absorbție, fluorescență și cel de excitare a fluorescenței, ale unui extract de cauciuc care conține N-fenil-β naftilamină.

În exemplul prezentat în figura 6.10, dacă s-ar face numai determinarea spectrelor de absorbție a extractelor de cauciuc, ar fi insuficient pentru identificarea antioxidanților, deoarece absorbția acestora este mascată puternic de către absorbția altor componente ale cauciucului. De aceea, obținerea spectrelor de excitare a fluorescenței este absolut necesară, pentru că ele permit identificarea antioxidanților din cauciuc. Acest lucru are la bază faptul că spectrele de excitare a fluorescenței, obținute cu aparate spectrale moderne, sînt aproape identice cu spectrele de absorbție.

Alte metode de analiză, bazate pe studierea spectrelor de fluorescență a soluțiilor lichide, au aplicații în biologie, medicină, biochimie, industria farmaceutică și cea alimentară, agricultură etc. Prezentăm cîteva metode de analiză, care să servească drept exemplu pentru rezolvarea problemelor legate de determinarea unor substanțe în amestecuri mai complexe.

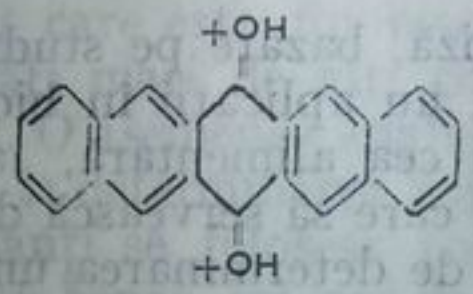
Mulți compuși de importanță biologică sînt fluorescenți, dar benzile lor de emisie se află în domeniul lungimilor de undă scurte. unde absorb, de obicei, și alte substanțe care se găsesc în eșantionul de studiat. Din această cauză, sînt mai indicate metodele care se bazează pe emisia electronică ce are loc la lungimi de undă mari, unde nu deranjează alți compuși care sînt prezenți în substanța biologică. Dintre aminoacizi posedă fluorescență numai aceia care conțin sisteme aromatice: triptofan, tirozină, fenilalanină. Acești aminoacizi absorb radiațiile de lungimi de undă mai mici decît 300 nm. Tot cu radiații din acest domeniu spectral se poate excita fluorescența multor substanțe relativ răspîndite, ca produșii de hidroliză ai albuminelor. Din acest motiv, pentru punerea în evidență a tirozinei se aplică o metodă chimică (reacția cu α-nitrozo-β-naftol în prezența acidului azotic) pentru obținerea unui produs care să fie fluorescent, iar fluorescența să poată fi excitată cu radiația de lungimea de undă $\lambda = 460$ nm.

Un astfel de procedeu se aplică și pentru determinarea tirozinei din celuloză, folosind o metodologie simplă, pentru care nu este necesar să se separe complet tirozina.

În cercetările biochimice procedeul de deplasare a benzilor de fluorescență spre domeniul lungimilor de undă mari se întrebuințează des,

deoarece în acest fel se asigură o punere în evidență precisă a substanțelor analizate, fără a mai fi nevoie să se efectueze alte amestecuri, suplimentare.

În aplicarea acestei metode, multe reacții de condensare în acid clorhidric, cu adăugarea sau fără adăugarea altui reactant, duc la produși de reacție (deseori cu o structură chimică necunoscută) care sînt fluorescenți și care, după aceea, pot fi întrebuințați în scopuri analitice. De exemplu, în lucrarea [185] se propune o metodă combinată, bazată pe măsurători cromatografice și de fotoluminescență. Unul dintre compușii cercetați prin această metodă este ciclohexandion-1,4, care reacționează cu ortoftalaldehidă în acid clorhidric, dînd pentacenchinonă diprotonată, cu formula structurală



Acest compus are fluorescență în domeniul vizibil al spectrului (λ_{max} = = 650 nm), cu un spectru de excitare a fluorescenței caracteristic, cu maxime la 350, 575 și 625 nm și „umeri" la 382 și 540 nm. Limita de concentrație de punere în evidență este de 10^{-6} g [186].

Metodele spectroflorimetrice au găsit aplicații importante și în analiza fracțiilor petroliere. Se cunoaște de multă vreme, de exemplu, fluorescența în domeniul vizibil al spectrului a uleiurilor petroliere și a amestecurilor complexe de hidrocarburi, cum ar fi vaselina. Fluorescența fracțiilor de petrol este determinată de urmele de compuși aromatici sau heterociclici care absorb în ultravioletul apropiat sau în domeniul violet.

S-a constatat, la început, că parafina lichidă, vaselina galbenă și cerezina, dacă sînt excitate cu radiația mercurului λ_{Hg} = 366 nm prezintă fluorescență, care însă este relativ slabă și nespecifică. Parker [187] a observat o fluorescență mult mai puternică în domeniul ultraviolet, la aproximativ 360 nm, dacă fracțiile de petrol se excită cu radiații de lungimi de undă mai mici de 300 nm. Ei au cercetat majoritatea tipurilor de uleiuri de automobil și au găsit că toate acestea dau un spectru de emisie de același tip, iar spectrele de excitare a fluorescenței sînt și ele asemănătoare. Analizînd rezultatele obținute s-a ajuns la concluzia că emisia nu este determinată de impuritățile din uleiuri, ci de hidrocarburile aromatice prezentate în fracțiile de țiței.

Metodele bazate pe fotoluminescența soluțiilor lichide sînt procedee sigure de cercetare a compușilor aromatici și heterociclici, prezenți în uleiuri după fracționarea prealabilă a acestora prin metode cromatografice.

Metodele spectrofluorimetrice pot fi folosite și pentru punerea în evidență a acidului salicilic, care se formează atunci cînd are loc radioliza soluțiilor apoase de benzoat de calciu. În acest scop, soluția trebuie excitată cu radiația de lungime de undă $\lambda = 290$ nm, iar spectrul de fluorescență obținut are maximul la aproximativ 400 nm. S-a constatat că intensitatea fluorescenței este direct proporțională cu concentrația acidului salicilic, iar concentrația acestuia din urmă este proporțională cu doza de radiație Röntgen sau gamma în limitele 5—100 Röntgen.

6.3. Modificări ale spectrelor electronice datorită interacțiunilor moleculare din soluții

Studierea naturii și legităților interacțiunilor intermoleculare din soluții se poate face și cu ajutorul metodelor spectroscopiei electronice. Acest fapt este posibil, deoarece la trecerea unei substanțe din stare de vapori în stare condensată, se modifică practic toți parametrii benzilor spectrale (frecvențele maximelor, forma, lărgimea intensitatea benzilor etc.) . Pot apărea benzi noi sau dispărea unele dintre cele vechi. Trecerea substanței din starea de vapori în stare condensată poate duce, de asemenea, la despicarea benzilor electronice în mai multe componente. Spectrele electronice ale substanțelor suferă modificări în timpul procesului de solvire, deoarece solventul acționează asupra învelișului electronic al moleculei și, în consecință, se schimbă și distribuția nivelelor de energie precum și distribuția probabilităților de tranziție dintre nivele. În practică, modificările pe care le suferă diferite caracteristici spectrale ale moleculei în procesul de solvire sînt determinate de acțiunea globală a diferitelor forme de interacțiuni moleculare. Prin urmare, atunci cînd este necesar să se efectueze un studiu cantitativ asupra acestor efecte, trebuie separate, de pildă, contribuțiile datorate interacțiunilor universale de cele datorate interacțiunilor specifice.

În momentul de față există un bogat material experimental și teoretic referitor la spectrele electronice ale diferitelor substanțe în soluții: [32], [15—21], [188, 189]. Cele mai multe dintre lucrări tratează problema deplasării benzilor electronice sub acțiunea solventului. În lucrările [44], [190—193] este analizată influența unui mare număr de solvenți

asupra spectrelor electronice de absorbție și fluorescență ale unor compuși chimici cu o structură chimică complicată. Rezultatele acestor lucrări au scos în evidență deplasări foarte diferite ale benzilor de absorbție față de cele de fluorescență. Subliniem că și modificările intensităților benzilor au fost diferite. Rezultate analoage au fost obținute și pentru molecule cu o structură chimică mai puțin complicată [194—197].

Unii cercetători au încercat să găsească o legătură directă între deplasările spectrelor și parametrii macroscopici ai solventului. Kundt [15] a propus ca deplasările pe care le suferă spectrele în soluții să fie caracterizate cu ajutorul variației indicelui de refracție, $\Delta n = n_F - n_C$, n_F fiind indicele de refracție pentru radiația liniei albastre a hidrogenului, iar n_C indicele de refracție pentru radiația roșie a aceluiași element. Întrucît dispersia normală crește odată cu creșterea lui n, ar trebui ca și deplasările spectrelor să se facă spre lungimi de undă mari. Această dependență este valabilă numai pentru unele substanțe care sînt solvite într-un număr restrîns de solvenți nepolari și nu se aplică deloc la solvenții polari.

Primele încercări teoretice de a explica deplasările benzilor electronice sub acțiunea solventului au fost în lucrările lui Sheppard [17], în care el a folosit un model simplificat al lui Lorentz și a obținut următoarea expresie pentru deplasarea benzii electronice de absorbție

$$\Delta\nu = \nu_{vapori}^{max} - \nu_{soluție}^{max} = a\left((1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \qquad (6.16)$$

în care a este o constantă, iar ε — permitivitatea dielectrică statică a soluției.

Relații analoage pentru deplasările de frecvență au obținut și Bayliss [16] și Bahșiev [198—200]. Principalul neajuns al acestor relații este acela că, deși întrebuințează un model mult mai perfecționat, adică modelul Onsager, autorii citați mai sus nu iau în considerație toate tipurile de forțe intermoleculare. Relațiile obținute pentru deplasările spectrale ale benzilor de absorbție depind de un singur parametru al solventului și pot descrie calitativ numai deplasările benzilor spre domeniul lungimilor de undă mari ale spectrului. Atunci cînd s-a căutat să se stabilească dacă un solvent este mai activ decît altul, sau să se elucideze activitatea solventului în raport cu substanța solvită, au fost utilizați și alți parametri pentru descrierea interacțiunilor intermoleculare (temperatura de evaporare, momentul dipolar, potențialul de ionizare, polarizabilitatea) [201—203]. S-a ajuns la concluzia că dacă acești parametri sînt luați separat, ei nu pot, de asemenea, descrie influența solvenților asupra spectrelor moleculare. În consecință, nu se poate de

dermina nici mărimea forțelor de interacțiune de tip Van der Waals, care acționează asupra învelișului electronic al moleculei.

Pe cale pur empirică s-a reușit să se arate că solvenții de natură chimică foarte diferită pot fi grupați, în funcție de deplasările spectrale pe care le provoacă benzilor moleculare, în următoarea ordine (este vorba despre „scara universală a solvenților"): hidrocarburi primare, hidrocarburi aromatice, eteri simpli, eteri cu o structură mai complexă și cetone, acizi și alcooli, apă (în total 72 de solvenți) [190], [204—208].

Dacă în sistemul de coordonate ν_{max}^{fl} funcție de numărul solventului sînt reprezentate frecvențele maximelor benzilor de fluorescență (pentru unii solvenți se poate reprezenta și ν_{max}^{abs}) se obține o dependență aproape liniară între mărimile reprezentate pentru un număr foarte mare de substanțe cu o structură chimică foarte diferită. Acest fapt permite afirmația că deplasarea benzilor electronice moleculare se datorește mai ales interacțiunilor universale (de volum). Însă utilizarea acestei „scale universale" a solvenților nu a dus la stabilirea unor relații cantitative între deplasările spectrale ale benzilor moleculare și caracteristicile fizice ale solvenților.

Următoarea etapă în explicarea deplasărilor spectrelor electronice moleculare, sub acțiunea forțelor intermoleculare care se manifestă în soluții, s-a concretizat pe baza modelului propus de Onsager. Dintre autorii care au abordat această problemă, între primii au fost Bayliss și McRae [18], care au introdus noțiunea de energie de stabilizare. La trecerea substanțelor din stare de vapori în soluție, energiile nivelelor electronice se modifică din cauza acțiunii forțelor moleculare. Interacțiunea electrostatică dintre moleculele substanței solvite și moleculele de solvent, care înconjură moleculele substanței solvite, duce la micșorarea energiei libere a sistemului considerat. Nivelul electronic de bază se găsește la o valoare a energiei care este mai mică cu exact valoarea energiei de stabilizare, W_1 (fig. 6.11). În cazul cel mai simplu, valoarea W_1 este egală cu energia ce corespunde interacțiunii momentului de dipol al moleculei cu particulele de solvent înconjurătoare. Cînd are loc absorbția unei cuante de energie se modifică distribuția densității electronice a moleculei. Polarizarea particulelor de solvent înconjurătoare nu are timp să se modifice pe durata stării excitate. Nivelul de energie E_2 este deci deplasat față de nivelul ce corespunde moleculei în stare de vapori, tocmai cu energia de stabilizare, W_2.

Dacă timpul de relaxare (de reorientare) τ_r, a particulelor de solvent este mult mai mare decît timpul de viață al stării excitate a sistemului considerat, τ, atunci actul de emisie are loc înainte de a se realiza configurația de echilibru între moleculele de solvent și substanța solvită, adică emisia se produce de pe nivelul E_2. Dacă $\tau_r \ll \tau$, atunci emisia

are loc după ce se realizează configurația de echilibru a sistemului considerat. Nivelul de pe care are loc emisia este nivelul E_3, căruia îi corespunde o energie de stabilizare W_3. Nivelul final este E_4. Se obține astfel așa-numita schemă de patru nivele pentru explicarea fenomenelor

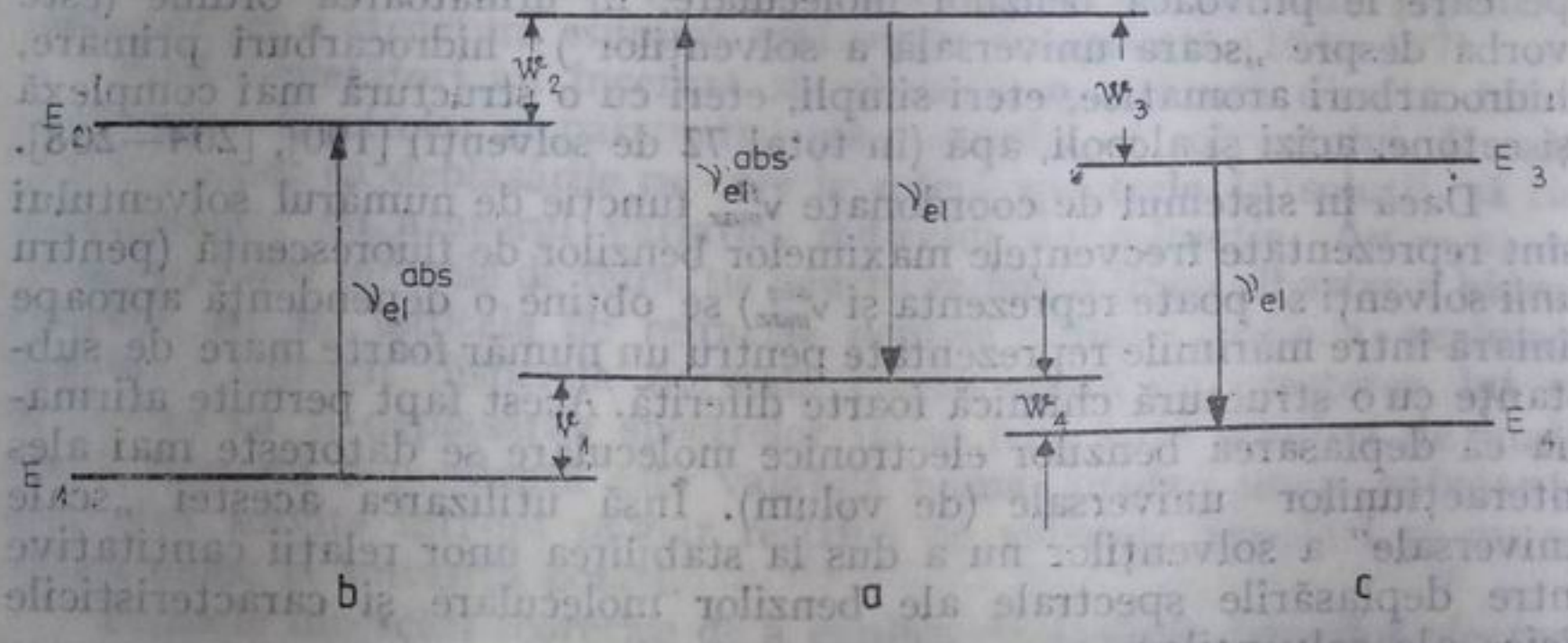


Fig. 6.11. Schema nivelelor electronice pentru o moleculă:
a — în stare de vapori; *b* — absorbție în stare de soluție; *c* — emisie în stare de soluție.

de absorbție și de emisie în soluții [209]. Deplasarea frecvențelor tranzițiilor electronice prin solvirea unei substanțe va fi dată, în absorbție, de diferența dintre energiile de stabilizare, $W_2 - W_1$, iar în emisie de diferența $W_4 - W_3$.

Bayles și McRae [18] au arătat că energia de stabilizare depinde de interacțiunile dipol-dipol, de inducție, de dispersie și de energia legăturilor de hidrogen. Ei au subliniat faptul că mărimea și sensul de deplasare a spectrelor depind de raportul dintre mărimile momentelor dipolare ale stărilor electronice moleculare între care se produc tranzițiile.

Calculul energiilor de stabilizare s-a făcut în lucrările [18, 19], [210—213]. Toți cercetătorii au folosit modelul lui Onsager în diferite aproximații. Lippert, de exemplu, a efectuat calculul energiei de stabilizare folosind metoda clasică. În aceste condiții nu a luat în considerare polarizarea solventului. În final el a obținut următoarea expresie pentru deplasarea frecvenței tranziției electronice pure

$$h_c \Delta\nu_{00} = \frac{2}{a^3}(\mu_e - \mu_g)^2 \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1}\right), \qquad (6.17)$$

în care a este raza cavității Onsager, μ_e — valoarea momentului de dipol în stare excitată, iar μ_g — valoarea momentului de dipol în starea de bază.

Compararea rezultatelor din relația (6.17) cu deplasările obținute experimental, pentru molecula de antracen, este dată în figura 6.12 [214]. Solvenții folosiți precum și caracteristicile lor sînt date în tabe-

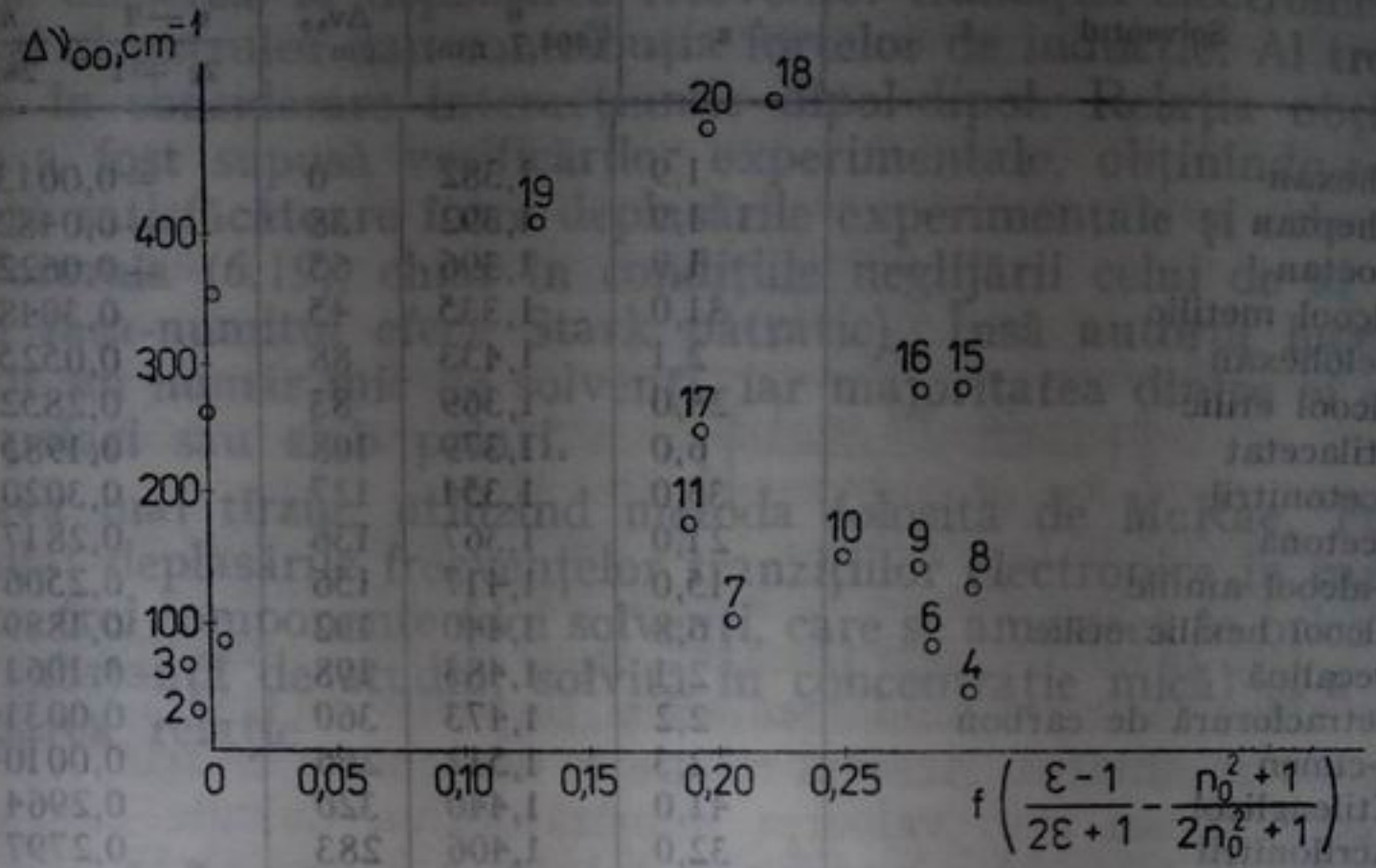


Fig. 6.12. Reprezentarea grafică a funcției $\Delta\nu_{00}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}-\frac{n_0^2+1}{2n_0^2+1}\right)$ în cazul antracenului. Punctele corespund solvenților din tabelul 6.1.

lul 6.1. Din figura 6.12 se vede că nu se observă nici o lege în modificarea mărimii $\Delta\nu_{00}$. Cu atît mai mult, nu s-a obținut o dependență liniară pentru funcția $\Delta\nu_{00}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}-\frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}\right)$. Așadar, se poate conchide că formula lui Lippert nu este satisfăcută de o varietate mare de solvenți. Dacă în unele cazuri este satisfăcută, atunci aceasta se realizează pentru un domeniu relativ limitat.

Calcule cuanto-mecanice ale energiei de stabilizare au făcut Ooshika [212], McRae [19], Bilot și Kawski [210, 211], iar mai tîrziu Sadhan Basu [215]. Ooshika a obținut pentru mărimea deplasării frecvenței electronice următoarea expresie

$$\Delta\nu_a = \alpha\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}+\frac{2(n_0^2-1)}{2n_0^2+1}\left(\beta-\frac{\gamma}{\nu_s}\right)+\delta\left[\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}+\varkappa\frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+n_0^2)}{(2\varepsilon+n_0^2)\varepsilon}\right] \tag{6.18}$$

în care α, β, γ, δ și $\varkappa$ sînt niște parametri care depind de proprietățile solventului și moleculei solvite. La deducerea relației (6.18) Ooshika nu a luat în considerare termenii care descriu polarizarea solventului de către cîmpul electric creat de momentul de dipol al moleculei solvite.

Tabelul 6.1

Caracteristicile solvenților și valorile deplasărilor frecvențelor tranzițiilor electronice ($\Delta\nu_{00}$), în cazul antracenului

	Solventul	ε	n (404,7 nm)	$\Delta\nu_{00}$ cm^{-1}	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}-\frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}$
1	*n*-hexan	1,9	1,382	0	−0,0013
2	*n*-heptan	1,9	1,392	38	−0,0482
3	*n*-octan	1,9	1,396	65	−0,0622
4	Alcool metilic	31,0	1,335	45	0,3048
5	Ciclohexan	2,1	1,433	88	0,0525
6	Alcool etilic	24,0	1,369	83	0,2852
7	Etilacetat	6,0	1,379	108	0,1985
8	Acetonitril	36,0	1,351	127	0,3020
9	Acetonă	21,0	1,367	136	0,2817
10	*n*-alcool amilic	15,0	1,417	156	0,2506
11	Alcool hexilic etilic	6,8	1,440	192	0,1889
12	Decalină	2,1	1,483	198	−0,1061
13	Tetraclorură de carbon	2,2	1,473	360	0,00314
14	*p*-cimen	2,3	1,512	266	0,00104
15	Etilenglicol	41,0	1,440	320	0,2964
16	Acrilonitril	32,0	1,406	283	0,2797
17	1-brompropan	7,1	1,434	252	0,1947
18	Benzonitril	23,0	1,562	500	0,2232
19	Clorbenzen	5,5	1,553	411	0,1325
20	Alcool benzilic	13,0	1,569	482	0,1976

Verificarea experimentală a relației stabilite de Ooshika este dificilă și din cauza prezenței unui mare număr de constante empirice. Calcule asemănătoare pentru benzile de emisie (fluorescență) au fost făcute de Mataga și colaboratorii săi [216].

McRae [19] a aplicat metoda perturbațiilor la sistemul considerat (solvent plus molecula solvită), care constă din molecule de solvent identice și o moleculă a substanței solvite. În expresia pentru energie a fost introdus un parametru empiric, care să țină cont de orientarea reciprocă și de distanța dintre dipolii care interacționează. Dependența mărimii deplasării frecvenței tranziției electronice în absorbție se poate determina cu ajutorul expresiei

$$\Delta\nu_a = 2{,}13\cdot10^{-3}\left[\sum_j\left(\frac{1}{\nu_{j0}^u}-L_{j0}\right)\frac{f_{j0}^u}{r^3}\cdot\frac{n_{j0}^2-1}{2n_{j0}^2+1}-\sum_{j\neq i}\left(\frac{1}{\nu_{ji}^u}-L_{ji}\right)\frac{f_{ji}^u}{r^3}\times\right.$$
$$\left.\times\frac{n_{ji}^2-1}{2n_{ji}^2+1}\right]+\frac{1}{hc}\frac{(M_{00}^u)^2-(M_{ii}^u)^2}{r^3}\cdot\frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}-\frac{2}{hc}\frac{M_{00}^u(M_{00}^u-M_{ii}^u)}{r^3}\times$$
$$\times\left[\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right]+\frac{6}{hc}\frac{(M_{00}^u)^2\,(\alpha_0^u-\alpha_i^u)}{r^6}\left[\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right]^2, \qquad (6.19)$$

unde coeficienții pot fi exprimați cu ajutorul constantelor moleculare. Primul termen din expresia (6.19) permite calcularea contribuției forțelor de dispersie la deplasarea frecvenței tranziției electronice, iar al doilea și al patrulea dau contribuția forțelor de inducție. Al treilea termen ia în considerare interacțiunile dipol-dipol. Relația obținută de McRae a fost supusă verificărilor experimentale, obținîndu-se o concordanță satisfăcătoare între deplasările experimentale și cele calculate după formula (6.19), chiar în condițiile neglijării celui de al patrulea termen (așa-numitul efect Stark pătratic). Însă autorul lucrării [19] a folosit un număr mic de solvenți, iar majoritatea dintre ei erau solvenți polari sau slab polari.

Ceva mai tîrziu, utilizînd metoda folosită de McRae, Pop [217] a calculat deplasările frecvențelor tranzițiilor electronice în cazul soluțiilor cu trei componente (doi solvenți, care se amestecă în orice proporție și substanță de studiu, solvită în concentrație mică) și a obținut următoarea relație

$$\Delta\nu_{00} = C\left\{\frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1} + K_1\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\right)^2 + K_2\left[\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\left(\frac{2n_D^2+1}{n_D^2-2}\right)^2 - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\right)^2 \frac{2n_D^2+1}{n_D^2+2} \cdot \frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\right]\right\} = CF(n_D, \varepsilon, K_1, K_2), \quad (6.20)$$

în care constantele C, K_1 și K_2 depind de proprietățile moleculei solvite. În relația (6.20) primul termen reflectă efectul forțelor de dispersie asupra modificării frecvenței tranziției electronice pure; al doilea termen dă influența efectului Stark pătratic asupra spectrului, iar al treilea termen este determinat de interacțiunile electrostatice dipolare. Verificările experimentale ale relației (6.20) au permis să se pună în evidență efectul Stark pătratic. Studierea eficace a acestui efect se poate realiza utilizînd numai soluții cu trei componente.

Merită subliniat și faptul că folosirea soluțiilor cu trei componente permite modificarea treptată a caracteristicilor macroscopice ale mediului (ε, n), prin aceasta existînd posibilitatea lărgirii domeniului de cercetări ale influenței interacțiunilor intermoleculare asupra spectrelor.

Bilot și Kawski [210, 211] au încercat să efectueze un calcul riguros al energiei de stabilizare. Însă ei nu au luat în considerare modificarea energiei sistemului analizat datorită polarizării diferite a moleculelor de solvent, atunci cînd molecula solvită se află în starea electronică

fundamentală și în cea excitată. Expresia obținută de cei doi cercetători are forma

$$hc(\Delta\nu_{abs}^{max} - \Delta\nu_{fl}^{max}) = \frac{2}{a^3}(\mu_e - \mu_g)^2 \times \frac{\dfrac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \dfrac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1}}{\left(1 - \dfrac{2\alpha}{a^3}\dfrac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1}\right)^1\left(1 - \dfrac{2\alpha}{a^3}\dfrac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)}, \quad (6.21)$$

în care a este raza cavității Onsager, μ_g și μ_e sînt momentele dipolare ale moleculelor în starea fundamentală și, respectiv, în starea excitată, iar α este polarizabilitatea. Această relație se deosebește de relația stabilită de Lippert numai prin valoarea numărătorului. Calcule efectuate în lucrarea [214], folosind solvenții din tabelul 6.1, au arătat că corecția introdusă la numărător nu modifică prea mult dispunerea punctelor din figura 6.12.

V. Liptay [21] a generalizat rezultatele obținute de alți autori și, prin calcule de mecanică cuantină, a rezolvat problema influenței interacțiunilor intermoleculare asupra spectrelor electronice, avînd în vedere tot modelul Onsager. Simplificările introduse pot fi grupate astfel:

1) interacțiunile dintre molecula solvită și solvent se consideră dipolare (din analiză sînt excluse fenomenele cu transfer de sarcină);

2) configurația moleculelor de solvent s-a calculat printr-o metodă clasică, luînd în considerare valorile medii ale totalității configurațiilor posibile; pe baza relațiilor obținute pentru deplasările spectrale ale benzilor electronice, Liptay a comparat și analizat datele prezentate de diferiți autori și a arătat că deosebirile cantitative dintre acestea, deși toți cercetătorii au folosit același model (Onsager), se datoresc faptului că nu au luat în considerare absolut toate efectele determinate de polarizabilitate.

Formulele obținute de Liptay pentru deplasările benzilor spectrale sînt relativ complicate, așa că, pentru utilizarea lor în scopuri practice, trebuie operate niște aproximări mult mai grosiere decît cele expuse mai sus (punctul 1) și 2)).

Un studiu detaliat al influenței solventului asupra spectrelor electronice moleculare a fost făcut în lucrările lui Bahșiev și colaboratorilor săi [20], [192], [218—226]. Folosind tot modelul Onsager, ei au analizat separat diferite cauze care determină modificarea benzilor spectrale

de absorbție. După cum rezultă din lucrările [221 — 223] și [226], modificările spectrale pot fi determinate de următoarele două cauze:

1) acțiunea cîmpului electric determinat de prezența forțelor intermoleculare asupra parametrilor electrooptici ai moleculei (nivele electronice, probabilități de tranziție etc.);

2) interacțiunea cîmpului electric determinat de prezența forțelor intermoleculare cu cîmpul undei electromagnetice care acționează asupra moleculei aflate în stare condensată.

Relațiile deduse de Bahșiev și colaboratorii săi pentru deplasările frecvenței tranziției electronice pure iau în considerare diferitele forme de interacțiuni moleculare (de orientare, de inducție, de dispersie și dinamice), precum și modificările pe care le suferă unele caracteristici electrice ale moleculelor atunci cînd acestea sînt solvite sau cînd trec într-o stare excitată (de pildă, luarea în considerare a faptului că momentele de dipol în starea electronică fundamentală și în cea excitată nu sînt paralele). De acest din urmă fapt nu s-a ținut cont în lucrările altor cercetători.

Relațiile finale care dau deplasarea frecvențelor tranzițiilor electronice pure, în cazul absorbției și emisiei, sînt și în acest caz relativ complicate. În scopuri practice este mai comodă o reiație (mai simplă) de forma

$$hc\Delta\nu_{00} = C_2\left[\frac{2n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}+P^S\frac{n^2-1}{n^2+2}\right] = C_2 f(n,\varepsilon), \quad (6.22)$$

în care

$$\nu_{00} = \frac{\nu_{abs}^{max}+\nu_{fl}^{max}}{2};$$

parametrii C_2 și P^S depind de constantele moleculare, iar n_0 este indicele de refracție extrapolat pentru lungimi de undă infinite sau frecvențe zero.

Autorii lucrărilor [192], [198—200], [218, 219], [227—229] au prelucrat un număr mare de spectre electronice în soluții, folosind diferite relații, printre care și expresia (6.22). Constantele C_2 și P^S s-au determinat din analiza liniarității funcției

$$\Delta\nu_{00} = C_2 f(\varepsilon,n). \quad (6.23)$$

În lucrările de mai sus se încearcă să se arate aplicabilitatea teoriei elaborate de Bahșiev pentru un număr mare de molecule care au benzi electronice atribuite unor tranziții electronice diferite, molecule care au fost solvite într-o varietate mare de solvenți și o gamă largă de tem-

peraturi [230—232]. Metoda propusă de Bahșiev a fost folosită în continuare pentru determinarea unor constante moleculare [220], [233—235] precum și la evaluarea contribuției la deplasarea spectrelor electronice a diferitelor tipuri de forțe intermoleculare care apar în soluții [236].

În literatura de specialitate au mai apărut și alte lucrări [237—242] în care problema influenței mediului asupra spectrelor electronice este tratată cu ajutorul unui model „microscopic". Esența acestui model constă în aceea că molecula solvită se consideră înconjurată de un număr oarecare de molecule de solvent, iar mărimea energiei de interacțiune este determinată din condiția de echilibru al unui asemenea sistem. În general, se ține cont de următoarele tipuri de interacțiuni: atracția electrostatică și respingerea electrostatică a nucleelor și a electronilor, în fiecare pereche de molecule (I), polarizarea unei molecule de către cîmpul determinat de cealaltă moleculă (II), interacțiunile de dispersie (III) și forțele de respingere de tip Kitaigorodski [243]. Un asemenea calcul al deplasărilor spectrului electronic al moleculei de benzen a a fost făcut în lucrarea [242]. Rezultatele deplasărilor spectrale, calculate după teoria expusă mai sus, concordă suficient de bine cu cele obținute pe cale experimentală pentru un număr de solvenți (apă, acetonitril, dioxan, ciclohexan), pentru care au fost obținute spectrele electronice).

Pentru foarte mulți solvenți se înregistrează neconcordanțe între deplasările spectrelor electronice, calculate cu ajutorul teoriilor care explică influența interacțiunilor moleculare din soluții asupra frecvențelor tranzițiilor electronice și deplasările obținute pe cale experimentală. Abaterile de la aceste modele ating procente de 20%, uneori și mai mari. Aceste neconcordanțe se datoresc faptului că în soluții se manifestă și interacțiuni moleculare cu caracter specific.

Dacă se dorește determinarea cantitativă a contribuției interacțiunilor specifice la deplasarea spectrului, atunci trebuie avut în vedere că identificarea deplasărilor maximelor benzilor cu modificarea analoagă a frecvențelor tranziției electronice pure nu este totdeauna corectă.

D. Pimental [244] a arătat că la formarea legăturii de hidrogen intermoleculare, deplasarea benzii de absorbție poate fi exprimată cu ajutorul unei relații de forma

$$\Delta\nu_{abs}^{max} = W_1 - W_2 + w^{F-C}, \tag{6.24}$$

iar modificarea frecvenței tranziției electronice pure numai de diferența

$$\Delta\nu_{00} = W_1 - W_2, \tag{6.25}$$

în care W_1 și W_2 sînt energiile legăturilor de hidrogen în stările electronice fundamentală și excitată, iar w^{F-C} este așa-numita energie Franck-

Condon, a cărei mărime depinde de gradul de reorientare a moleculelor solventului atunci cînd molecula de cercetat se află în starea electronică excitată. Din compararea relațiilor de mai sus se observă că diferența dintre mărimile $\Delta\nu_{abs}^{max}$ și $\Delta\nu_{00}$ depinde de termenul w^{F-C}. Dacă acest termen ia valori mari, atunci deplasările vor fi diferite, așa cum diferite vor fi și formele benzilor spectrale.

6.4. Unele metode experimentale de determinare a frecvențelor tranzițiilor electronice pure

În toate lucrările teoretice care se referă la studiul influenței interacțiunilor moleculare asupra poziției benzilor de absorbție și fluorescență sînt analizate comportările frecvențelor electronice pure, ν_{00}. Interpretarea deplasărilor, $\Delta\nu_{00}$, devine în acest caz, mult mai simplă. În schimb, determinarea pe cale experimentală a frecvenței ν_{00} pentru spectrul electronic de absorbție și de fluorescență este relativ dificilă. De aceea, deseori, foarte mulți cercetători înlocuiesc deplasările frecvențelor electronice pure, $\Delta\nu_{00}$, cu deplasări ale maximelor electronice, $\Delta\nu^{max}$. Această substituire nu este cea mai corectă, deoarece interacțiunile din soluții pot deforma formele suprafețelor potențiale care corespund pentru starea electronică fundamentală și excitată, și în consecință, $\Delta\nu_{00} \neq \Delta\nu^{max}$. În cazul moleculelor care au spectre electronice cu o structură de vibrație rezolvată (de pildă, molecule de tipul celei de antracen), valoarea frecvenței ν_{el} (ν_{00}) poate fi găsită din compararea spectrelor de absorbție cu cele de fluorescență. Astfel, frecvența ν_{el}^{abs} este considerată egală cu frecvența care corespunde maximului benzii de vibrație dinspre lungimi de undă mari, iar frecvența ν_{el}^{fl} este luată egală cu frecvența ce corespunde maximului benzii de vibrație a spectrului de fluorescență dinspre lungimi de undă scurte. În acest caz apar mai multe dificultăți, deoarece frecvențele ν_{abs}^{max} și ν_{fl}^{max} nu coincid în solvenții polari cu cele din solvenții nepolari, iar deplasările pe care le suferă la variația temperaturii satisfac legități diferite [245—248].

Pentru compuși cu benzi continue, este imposibilă o determinare asemănătoare a frecvenței ν_{el}, din cauza absenței în spectrele electronice a structurii de vibrație. Dacă însă spectrele prezintă „simetrie de oglindire" în scara frecvențelor, atunci se admite că frecvența tranziției electronice coincide cu frecvența ce corespunde punctului de intersecție al celor două benzi, de absorbție, și de emisie, normate în mod obișnuit [209], [249].

În literatura de specialitate sînt cunoscute mai multe metode de evaluare a frecvențelor tranzițiilor electronice pentru compuși cu o

simetrie de orice formă a spectrelor. Aceste metode sînt descrise amănunțit în lucrarea [209].

Una dintre metode a fost propusă de Klocikov [250] și are la bază relația dată de McCoy și Ross [251], care au descris distribuția de intensitate în spectrele electronice ale moleculelor poliatomice. McCoy și Ross au arătat că raportul dintre intensitățile maximelor de oscilație, care formează o progresie în spectrul electronic de absorbție, în cazul moleculelor aromatice poliatomice, satisface următoarea formulă

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{\nu_n}{\nu_0} \cdot \frac{S_{n0}^2}{S_{00}^2} = \frac{\nu_n}{\nu_0} \frac{(2\pi\mu\nu R^2)^n}{h^n \cdot n!}, \tag{6.26}$$

în care I_0 este intensitatea benzii tranziției $0 - 0$, I_n — intensitatea maximului de ordinul n, din progresia considerată, ν_0 — poziția maximului benzii de intensitate I_0, ν_n — poziția maximului benzii de intensitate, I_n, S_{n0}, S_{00} — integralele de suprapunere ale funcțiilor de undă de vibrație a stărilor electronică excitată și fundamentală, h — constanta lui Planck, μ — masa redusă, ν — frecvența de vibrație, R^2 — o mărime proporțională cu modificările lungimilor legăturilor (chimice) atunci cînd are loc tranziția electronică considerată.

Relația (6.26) a fost verificată experimental și s-a arătat că descrie corect distribuția de intensitate nu numai în spectrele cu structură, ci și în spectrele cu benzi largi. Klocikov [250] a arătat că frecvența ν_0 din relația (6.26) poate fi interpretată ca frecvența ce corespunde tranziției electronice pure în spectrele electronice ale moleculelor complexe. La determinarea frecvenței ν_{el} trebuie cunoscută frecvența vibrațiilor de simetrie totală, căreia îi corespunde în spectru o intensitate mai mare pentru o tranziție electronică dată. Pentru unele substanțe (acizi organici), alegerea unei asemenea frecvențe este arbitrară, fapt care duce la o limitare a aplicabilității metodei expuse.

Metoda descrisă mai sus a fost aplicată în cazul unor molecule organice complexe (solvite în solvenți polari) și s-a constatat că frecvențele ν_{el}, calculate pentru spectrele de absorbție și pentru cele de emisie, diferă între ele chiar și în cazul în care spectrele electronice de absorbție și de fluorescență prezintă simetrie de oglindire. În solvenți neutri sau slab polari cantitățile ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl} sînt apropiate ca valoare de mărimea frecvenței care corespunde punctului de intersecție a celor două spectre, normate în mod obișnuit.

În lucrarea [252] este descrisă o metodă de evaluare a frecvenței ν_{el} în spectrele de absorbție ale unor molecule care nu prezintă spectre de emisie moleculare. Această metodă are la bază relația universală dintre spectrele de emisie și cele de absorbție, stabilită de Neporent [253, 254]. Metoda folosește schema celor patru nivele pentru explica-

rea spectrelor electronice de absorbție și de emisie. Se mai admite că structura nivelelor de vibrație a celor două stări electronice care se combină este identică. Metoda în sine presupune un număr foarte mare de calcule, dar precizia de determinare a frecvenței tranziției electronice pure nu este prea mare (200 — 300 cm^{-1}).

O metodă mai exactă și mai rapidă de determinare a frecvențelor tranzițiilor electronice pure a fost dată de Stepanov și Kazacenko [255]. Metoda se bazează pe relația universală a lui Stepanov care exprimă legătura dintre coeficientul de absorbție $K(\nu)$ și puterea de emisie, $W(\nu)$, pentru una și aceeași frecvență ν (fie din domeniul Stokes, fie din domeniul antistokes).

Dependența coeficientului de absorbție de frecvență se poate scrie sub formă generală astfel

$$\frac{K(\nu)}{\nu_{abs}} = \frac{nh}{c} \int_{E_{vibr}} C(T)\, g(E_{vibr})\, e^{-\frac{E_{vibra}}{kT}} B_{abs}(E_{vibr},\, \nu_{abs})\, dE_{vibr}, \quad (6.27)$$

în care n este numărul de molecule din starea electronică inferioară (fundamentală), B_{vibr} $(E_{vibr}\ \nu_{abs})$ este coeficientul lui Einstein care dă probabilitatea de absorbție a frecvenței ν_{abs} la tranziția de pe nivelul E_{vibr} al stării fundamentale, iar

$$C(T)\, g(E_{vibr})\, e^{-\frac{E_{vibr}}{kT}} = \rho(E_{vibr}) \quad (6.28)$$

este o funcție de distribuție a moleculelor pe nivelele de vibrație ale stării electronice inferioare; în aceeași funcție, $g(E_{vibr})$ este ponderea statistică a nivelului de vibrație E_{vibr}, iar $C(T)$ — o constantă de normare. Valoarea energiei de vibrație ce corespunde stării electronice finale (excitate) este legată de frecvența tranziției electronice prin următoarea relație

$$E^*_{vibr} + h\nu_{el} = E_{vibr} + h\nu. \quad (6.29)$$

Dependența puterii luminescente (de emisie) de frecvență poate fi scrisă sub forma

$$W^{fl}(\nu) = n^* h\nu_{fl} \int_{E^*_{vibr}} \rho^*(E^*_{vibr})\, A^*(E^*_{vibr},\, \nu_f)\, dE^*_{vibr}, \quad (6.30)$$

în care n^* este numărul de molecule aflate în starea electronică excitată, iar A^* $(E^*_{vibr},\ \nu_k)$ este probabilitatea de emisie spontană, exprimată,

în funcție de frecvența ν_f, corespunzătoare tranziției de pe nivelul E^*_{vibr} al stării electronice excitate pe nivelul de vibrație

$$E_{vibr} = E^*_{vibr} + h\nu_e - h\nu_f \tag{6.31}$$

al stării electronice de bază; în relația (6.30)

$$\rho^*(E^*_{vibr}) = C^*(T)\, g^*(E^*_{vibr})\, e^{-\frac{E_{vibr}}{kT}} \tag{6.32}$$

este funcția de distribuție pe nivelele de vibrație ale moleculelor aflate în starea electronică excitată. Ținînd cont de relația care leagă probabilitatea de emisie spontană de coeficientul lui Einstein pentru absorbția și emisia forțată, precum și de relațiile (6.27) și (6.30), se obține ușor relația universală a lui Stepanov, folosită pentru determinarea frecvenței tranziției electronice pure

$$\frac{W(\nu)}{K(\nu)} = d(T)\ \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{6.33}$$

în care $d(T)$ este un parametru care depinde de temperatură.

În lucrarea [256], pentru determinarea frecvențelor ν^{obs}_{el} și ν^{fl}_{el} sînt folosite relațiile

$$\frac{K(\nu^{abs}_{el} + \delta\nu)}{\nu^{abs}_{el} + \delta\nu} = \frac{K(\nu^{abs}_{el} - \delta\nu)}{\nu^{abs}_{el} - \delta\nu}\, e^{\frac{h\delta\nu}{kT}}, \tag{6.34}$$

$$\frac{W(\nu^{fl}_{el} - \delta\nu)}{(\nu^{fl}_{el} - \delta\nu)^4} = \frac{W(\nu^{fl}_{el} + \delta\nu)}{(\nu^{fl}_{el} + \delta\nu)^4}\, e^{\frac{h\delta\nu}{kT}}. \tag{6.35}$$

Aceste relații leagă coeficienții de absorbție, $K(\nu)$, respectiv puterile de emisie, $W(\nu)$, pentru frecvențele Stokes și antistokes de frecvența tranziției electronice pure. Cînd au fost deduse aceste relații s-a presupus că, în starea excitată, înainte de amisie, se realizează deja distribuția de echilibru a moleculelor pe nivelele de vibrație. S-a mai presupus că proprietățile nivelelor de vibrație (ale stărilor Frank-Condon) nu se modifică, atunci cînd are tranziția electronică. Expresiile (6.34) și (6.35) sînt destul de generale, iar aplicarea lor pentru determinarea frecvențelor tranzițiilor electronice pure, în absorbție și emisie, nu este legată de existența simetriei de oglindă a spectrelor electronice analizate. Relațiile (6.34) și (6.35) permit calcularea frecvențelor ν^{abs}_{el} și ν^{fl}_{el} cu o precizie mult mai bună (circa 50 cm^{-1}).

Așa cum s-a mai arătat în acest paragraf, emisia și absorbția luminii de către un anumit sistem trebuie analizate, în cazul general, în condițiile în care se admite existența a patru nivele electronice. Să determi-

năm, în continuare, frecvențele electronice pure la o serie de derivați de antracen. În acest scop, se folosește relația (6.33), care a fost dedusă presupunîndu-se că a fost realizată distribuția Boltzmann pe nivelele de vibrație ale moleculelor aflate în starea excitată, înainte de a se produce emisia. Pentru soluții, acest fenomen se realizează, de obicei, mereu.

Relația universală (6.33) se scrie mai des sub formă logaritmică

$$F(\nu) = \ln \frac{W(\nu)/\nu^4}{K(\nu)/\nu} = \text{const} - \frac{h\nu}{kT}. \qquad (6.36)$$

Dacă se reprezintă grafic funcția dată de relația (6.36), atunci din panta dreptelor $F(\nu)$ se poate determina temparatura moleculelor aflate în starea excitată. Verificarea experimentală a expresiei (6.36) s-a făcut pentru diferite tipuri de spectre, printre care și spectrele electronice cu structură de vibrație. În lucrările [257—263] s-a arătat că în medii condensate, în multe cazuri este satisfăcută egalitatea T^* (calculată) = $= T$ (a mediului). Acest fapt este caracteristic atît pentru molecule polare, pentru care momentul de dipol rămîne același și în starea electronică fundamentală și în starea electronică excitată, cît și pentru molecule cu momente dipolare diferite. În condițiile în care se păstrează liniaritatea funcției $F(\nu)$, s-au obținut valori $T^* \neq T$ numai pentru temperaturi joase [264], și pentru soluții vîscoase [265], atunci cînd substanțele de studiat erau solvite în solvenți polari. Alți cercetători au găsit că în soluțiile vîscoase moleculele își modifică momentul de dipol în starea excitată [266].

În lucrarea [267] a fost obținută o relație între mărimile $K(\nu)$ și $W(\nu)$, însă de data aceasta relația conține o corecție care ține cont și de influența solventului. Relația poate fi scrisă sub forma

$$\frac{W(\nu - \Delta\nu_{el})}{K(\nu)} = d(T) \frac{(\nu - \Delta\nu_{el})^4}{\nu} e^{\frac{-h\nu}{kT}}. \qquad (6.37)$$

În expresia (6.37),

$$\Delta\nu_{el} = \nu_{el}^{abs} - \nu_{el}^{fl}$$

reprezintă deplasarea nivelelor electronice. Așa cum rezultă din lucrarea [209], modificarea mărimii energiei electronice a unei tranziții se realizează la acele sisteme în care actul de excitare determină o reorientare rapidă a moleculelor solventului. Conform celor afirmate de Neporent [268], un efect asemănător se poate produce și în cazul moleculei libere, din cauza „refacerii" configurației de echilibru a nucleelor, atunci cînd se produce tranziția electronică. La deducerea relației (6.37) s-a mai făcut și presupunerea că conturul benzii de luminescență nu depinde

de mărimea $\Delta\nu_{el}$. Această condiție este valabilă, de regulă, pentru compușii cu o structură chimică complicată, studiați la temperatura camerei. Conform lucrării [267], atunci cînd $\Delta\nu_{el} \neq 0$, este posibili ca valorile calculate cu relația (6.36) pentru T^* să difere de valorile lui T (temperatura mediului la care se efectuează experiența). Valorile T^* și T ar trebui să coincidă dacă se utilizează relația (6.37).

Au fost calculate funcțiile (6.36) [269] pentru antracen și 9-bromantracen, solviți într-o serie de solvenți. Forma dreptelor obținute este dată în figurile 6.13 și 6.14. Valorile temperaturilor T^* sînt date în ta-

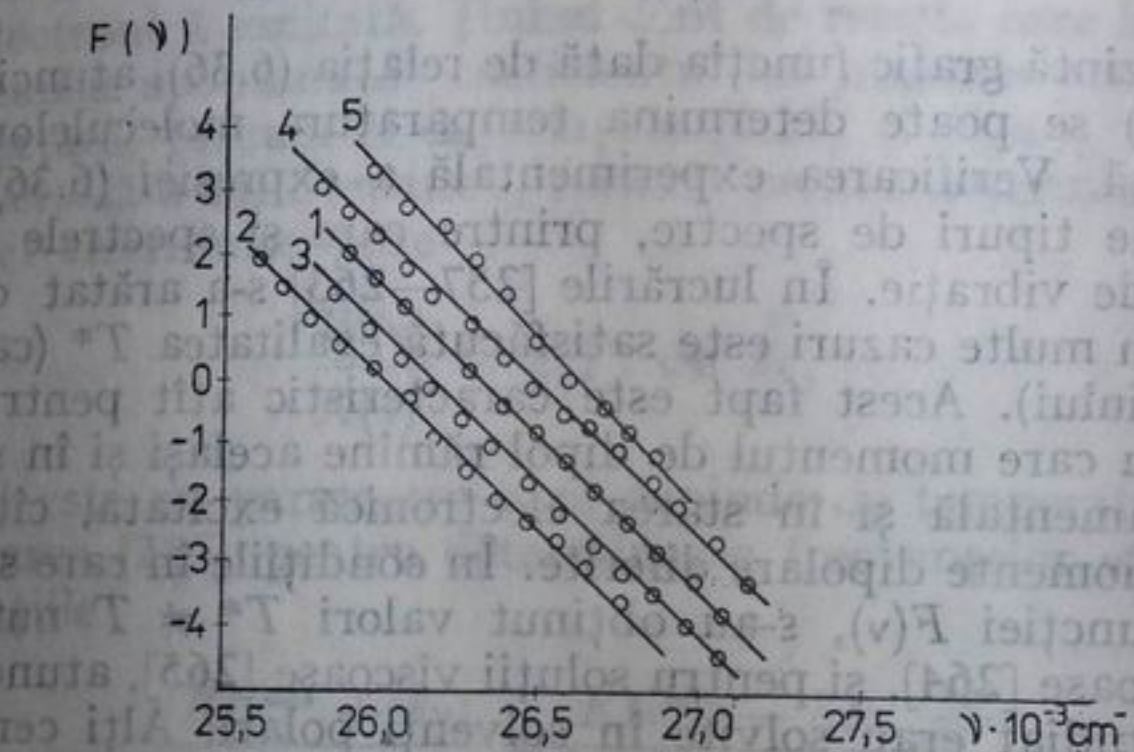


Fig. 6.13. Reprezentarea grafică a funcției $F(\nu)$ pentru antracen în următorii solvenți:
1 — ciclohexan; *2* — tetraclorură de carbon; *3* — alcool izopropilic; *4* — alcool propilic normal; *5* — acetonă.

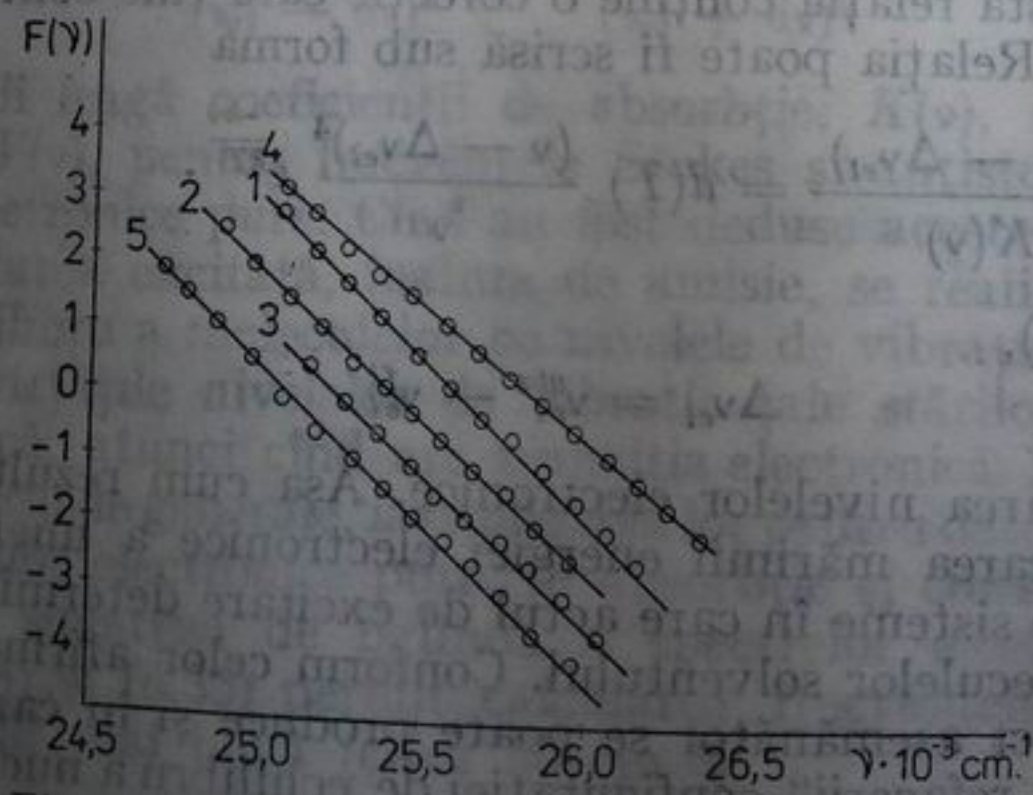


Fig. 6.14. Reprezentarea grafică a funcției $F(\nu)$ pentru 9-bromantracen în următorii solvenți:
1 — ciclohexan; *2* — benzen; *3* — alcool izopropilic; *4* — alcool etilic; *5* — dicloretan.

belele 6.2 și 6.3. Temperaturile T^* pentru antracen solvit în acetonă și pentru 9-bromantracen solvit în acetonitril s-au calculat folosind atît relația (6.36), cît și relația (6.37).

Tabelul 6.2

Valorile frecvențelor tranzițiilor electronice și temperaturile stărilor excitate (T^*) ale antracenului solvit în diferiți solvenți ($T_{mediului} = 295$ K)

Numărul dreptei din figura 6.13	Solventul	ν_{el}^{abs} cm^{-1}	ν_{el}^{fl} cm^{-1}	$\nu_{intersecție}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	T^*, K
1	Ciclohexan	26 540	26 550	26 550	10	300
2	Tetraclorură de carbon	26 360	26 220	26 230	40	305
3	Alcool izopropilic	26 560	26 550	26 550	10	305
4	Alcool propilic normal	26 520	26 540	26 530	20	300
5	Acetonă	26 590	26 550	26 560	40	260
	Benzen	26 300	26 310	26 300	10	310

Tabelul 6.3

Valorile frecvențelor tranzițiilor electronice și temperaturile stărilor excitate (T^*) ale 9-bromantracenului, în diferiți solvenți ($T_{mediului} = 291$ K)

Numărul dreptei din figura 6.14	Solventul	ν_{el}^{abs} cm^{-1}	ν_{el}^{fl} cm^{-1}	$\nu_{intersecție}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	T^*, K
1	Ciclohexan	26 560	25 550	25 560	10	295
2	Benzen	25 310	25 360	25 340	50	310
3	Alcool izopropilic	25 580	25 630	25 610	50	305
4	Alcool etilic	25 570	25 630	25 600	60	300
5	Dicloretan	25 340	25 370	25 340	30	310
	Acetonitril	25 520	25 610	25 560	90	340

Pentru majoritatea soluțiilor temperaturile calculate coincid cu cele obținute din experiență. Dealtfel, în lucrarea [270] este arătat modul în care se verifică relația universală (6.33) pentru 9,10-difenilantracen și 9,10-diclorantracen solviți în unii solvenți. Autorii lucrării [270] au găsit că valorile T^* coincid aproximativ cu valorile T. Din tabelul 6.2 se observă că numai pentru antracen solvit în acetonă, temperatura

calculată, T^*, este mai mică decît temperatura mediului, T, iar din tabelul 6.3 se vede că numai pentru 9-bromantracen solvit în acetonitril s-a găsit $T^* > T$. În ambele situații însă, diferența dintre aceste mărimi depășește eroarea admisă pentru asemenea determinări.

Pe baza rezultatelor prezentate se poate conchide că în cazul antracenului și 9-bromantracenului în soluții, procesele electronice de absorbție și de emisie a radiațiilor electromagnetice pot fi explicate cu ajutorul a două nivele electronice (adică se realizează schema cu două nivele), deoarece $\nu_{el}^{abs} \approx \nu_{el}^{fl}$. Pentru antracen în acetonă și pentru 9-bromantracen în acetonitril trebuie admisă existența a patru nivele electronice, pentru explicarea proceselor amintite mai sus.

Determinarea frecvențelor tranzițiilor electronice pentru antracen și derivații săi s-a făcut și cu ajutorul relațiilor (6.34) și (6.35). Dacă se consideră că frecvența electronică de absorbție, ν_{el}^{abs}, coincide cu poziția maximului de la lungimi de undă mari din spectrul electronic de absorbție, atunci relația (6.34) pentru mărimile $K(\nu_{max}^{abs} + \delta\nu)$ și $K(\nu_{max}^{abs} - \delta\nu)$ nu este satisfăcută. La fel, nici relația (6.35) nu este satisfăcută pentru benzile de luminescență, dacă se presupune că $\nu_{el}^{fl} = \nu_{max}^{fl}$. Ambele relații sînt satisfăcute dacă se consideră că ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl} sînt apropiate ca valoare de frecvența ce corespunde punctului de intersecție a spectrelor de absorbție și de fluorescență, normate în mod obișnuit.

Adesea este util să se compare mărimile

$$\frac{K(\nu_{el}^{abs} + \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} + \delta\nu} \Big/ \frac{K(\nu_{el}^{abs} - \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} - \delta\nu} = \frac{A}{B} \tag{6.38}$$

și

$$\frac{W(\nu_{el}^{fl} - \delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl} - \delta\nu)^4} \Big/ \frac{W(\nu_{el}^{fl} + \delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl} + \delta\nu)^4} = \frac{C}{D} \tag{6.39}$$

cu mărimea $e^{\frac{h\delta\nu}{kT}}$. Rezultatele sînt date în tabelul 6.4. Pentru toate soluțiile se observă o bună concordanță între raporturile A/B și C/D

Tabelul 6.4

Raportul dintre coeficienții de absorbție și puterile de emisie, corespunzător frecvențelor Stokes și antistokes, pentru unele soluții de antracen și de 9-bromantracen

$\delta\nu$, cm^{-1}	$e^{\frac{h\delta\nu}{kT}}$	Antracen				9-bromantracen					
		CCl_4		Benzen		Alcool izopropilic		Ciclohexan		Acetonitril	
		absorbție A/B^*	emisie C/D^{**}	absorbție A/B	emisie C/D	absorbție A/B	emisie C/D	absorbție A/B	emisie C/D	absorbție A/B	emisie C/D
100	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,6	1,6
200	2,6	2,5	2,6	2,3	2,8	2,5	2,6	2,5	2,8	2,4	2,6
300	4,2	3,4	4,0	3,0	4,8	3,4	4,4	3,3	4,4	4,1	4,7
400	6,7	6,0	6,0	5,3	7,8	6,0	6,9	6,0	7,5	7,1	7,4
500	10,9	10,0	10,1	10,0	12,8	10,5	10,0	10,0	11,1	11,5	12,1
600	17,6	17,0	18,5	17,7	21,0	18,0	16,7	16,3	17,1	17,3	18,4

$$* \quad \frac{A}{B} = \frac{K(\nu_{el}^{abs} + \delta\nu)}{(\nu_{el}^{abs} + \delta\nu)} \Big/ \frac{K(\nu_{el}^{abs} - \delta\nu)}{(\nu_{el}^{abs} - \delta\nu)}$$

$$** \quad \frac{C}{D} = \frac{W(\nu_{el}^{fl} - \delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl} - \delta\nu)^4} \Big/ \frac{W(\nu_{el}^{fl} + \delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl} + \delta\nu)^4}$$

cu valorile ce corespund exponențialei $e^{\frac{h\delta\nu}{kT}}$. Ca exemplu, în figura 6.15 sînt date spectrele de absorbție și de fluorescență ale antracenului în

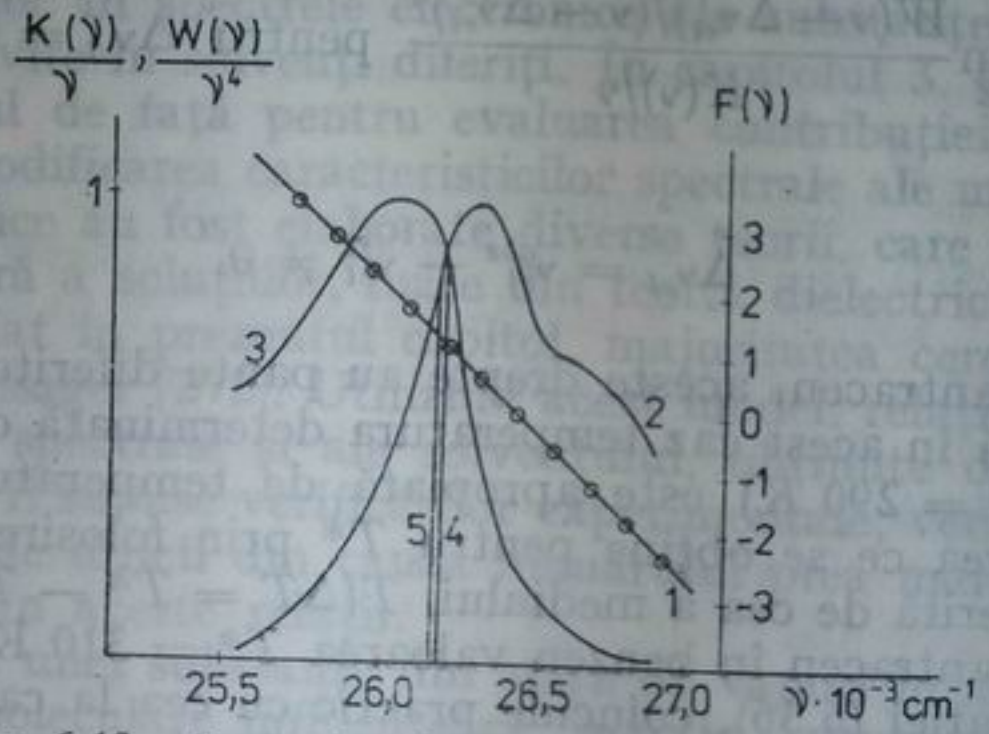


Fig. 6.15. Spectrele de absorbție $K(\nu)/\nu$ (2), de emisie $W(\nu)/\nu^4$ (3), valorile ν_{el}^{abs} (4) și ν_{el}^{fl} (5) și forma funcției $F(\nu)$ determinate cu ajutorul relației (6.36), pentru soluția de antracen în benzen.

benzen, iar în figura 6.16, aceleași spectre pentru 9-bromantracen în acetonitril. Spectrele sînt date numai în domeniul de suprapunere a

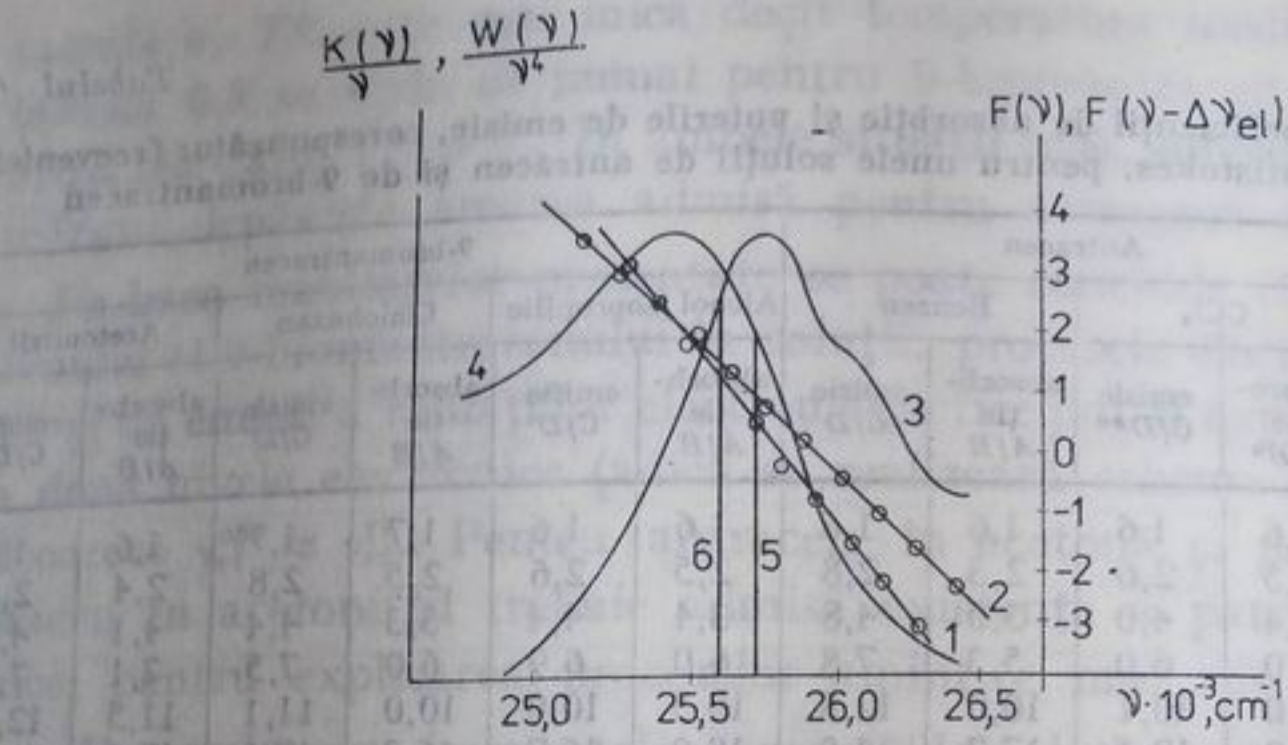


Fig. 6.16. Spectrele de absorbție $K(\nu)/\nu$ (3), de emisie $W(\nu)/\nu^4$ (4), valorile ν_{el}^{abs} (6) și ν_{el}^{fl} (5) și forma funcțiilor $F(\nu)$ și $F(\nu - \Delta\nu_{el})$, determinate cu ajutorul relațiilor (6.36) (2) și (6.37) (1), pentru soluțiile de **9-bromantracen** în acetonitril.

lor. Prin linii verticale sînt desemnate pozițiile pe axa frecvențelor ale valorilor ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl}. Liniile înclinate urmăresc dependența spectrală a funcției

$$\ln \frac{W(\nu - \Delta\nu_{el})/(\nu - \Delta\nu_{el})^4}{K(\nu)/\nu} \quad \text{pentru} \quad \Delta\nu_{el} = 0 \tag{6.40}$$

și pentru

$$\Delta\nu_{el} = \nu_{el}^{abs} - \nu_{el}^{fl} \neq 0. \tag{6.41}$$

Pentru 9-bromantracen, aceste drepte au pante diferite. Se poate deci observa ușor că în acest caz temperatura determinată cu ajutorul relației (6.37) ($T^* = 290\ K$) este apropiată de temperatura mediului în timp ce valoarea ce se obține pentru T^* prin folosirea relației (6.36) este vizibil diferită de cea a mediului, $T(\Delta T = T^* - T = 50\ \text{K})$. Pentru soluția de antracen în benzen valoarea $T^* = 310$ K, care se obține cu ajutorul relației (6.36), coincide practic cu cea la care se efectuează experiența, T.

Faptul că relația universală dintre spectrele de absorbție și spectrele de emisie, (6.33) sau (6.36), este îndeplinită, precum și coincidența frecvențelor determinate, ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl}, permit să se conchidă că, în cazul soluțiilor de antracen și a derivaților săi, procesele electronice de absorbție și de emisie pot fi descrise, de regulă, cu ajutorul schemei cu două

nivele electronice. La aceeași concluzie ajunsese și Mulliken [271] atunci cînd a analizat cauzele necoincidenței frecvențelor care corespund tranzițiilor 0 — 0, în cazul soluțiilor de difenilpoliene. Conform celor arătate de Mulliken, valorile adevărate pentru frecvențele ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl} ar trebui să coincidă, iar diferența dintre frecvențele ν_{max}^{abs} și ν_{max}^{fl}, ce corespund maximului benzii de absorbție de la lungimile de undă mari, respectiv maximului benzii de fluorescență de la lungimi de undă scurte este legată de pierderile de energie, atunci cînd se realizează excitarea vibrațiilor de deformare a lanțului polienic.

6.5. Manifestările interacțiunilor moleculare în spectrele electronice ale soluțiilor, în cazul moleculelor nepolare și moleculelor slab polare

Cercetarea caracterului și activității forțelor intermoleculare care acționează în soluții se face prin folosirea pe scară largă a metodelor puse la dispoziție de către spectroscopia electronică. Complexitatea problemei constă în aceea că în asemenea sisteme se manifestă în același timp diferite forme de interacțiuni. Natura interacțiunilor specifice este determinată esențial de proprietățile individuale ale moleculelor, ceea ce face dificilă elaborarea unei teorii unitare, care să explice modificările care au loc în spectrele electronice ale substanțelor, atunci cînd acestea sînt solvite în solvenți diferiți. În capitolul 3, § 3.2, s-a arătat că în momentul de față pentru evaluarea contribuției interacțiunilor universale la modificarea caracteristicilor spectrale ale moleculelor organice și anorganice au fost elaborate diverse teorii, care au la bază modele de structură a soluțiilor, luate din teoria dielectricilor lichizi. Așa cum s-a subliniat în prezentul capitol, majoritatea cercetătorilor folosesc modelul Onsager [272]. Utilizînd acest model, relațiile dintre parametrii benzilor spectrale și ale solventului, obținute de către diverși autori, deși pot fi supuse verificărilor experimentale, verificările se efectuează extrem de dificil din cauza numărului prea mare de parametri pe care îi conțin aceste relații.

La trecerea unei substanțe din stare de vapori în stare de soluție, interacțiunile moleculare influențează, practic, asupra tuturor caracteristicilor spectrului electronic. În lucrările [19, 20] și [217] pentru modificarea frecvenței tranziției electronice pure ($\Delta\nu_{00}$), a fost obținută următoarea expresie

$$\Delta\nu_{00} = \Delta\nu_n + \Delta\nu_{n\varepsilon} = A\,\frac{n^2-1}{2n^2+1} + BF(n,\varepsilon), \qquad (6.42)$$

în care ε este permitivitatea dielectrică, n — indicele de refracție, iar A și B sînt două constante care depind de proprietățile substanței. Funcțiile $F(\varepsilon,n)$ depind într-un mod relativ complicat de ε și n și de parametrii moleculari ai substanței solvite. Relația (6.42) descrie modificarea frecvenței tranziției electronice pure datorită influenței interacțiunilor moleculare universale, luîndu-se în considerare forțele de orientare, inducția și dispersia care se manifestă în mediile condensate.

În continuare, analizăm rezultatele obținute privind studiul naturii forțelor intermoleculare care apar în soluții lichide cu două și trei componente, pentru molecule nepolare și slab polare, pe calea determinărilor experimentale ale funcției $F(\varepsilon, n)$, dată de expresia (6.42). Obiectele studiului au fost moleculele de antracen și derivații lui, precum și molecula de 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraenă.

Primul termen din relația (6.42) dă contribuția forțelor de dispersie, care, de obicei, determină deplasarea spre lungimi de undă mari (spre roșu) a frecvenței ν_{00}, odată cu creșterea valorii indicelui de refracție, n. O asemenea legitate a deplasării frecvenței $\nu_{00}(n)$ este confirmată pentru molecule nepolare solvite în solvenți neutri. În solvenți polari împrăștierea punctelor față de dreapta $\Delta\nu_{00}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ este destul de mare, iar dacă se dorește evaluarea mărimii deplasării benzilor electronice de absorbție și de emisie, atunci, așa cum se arată în lucrările [273—275], este necesar să se aibă în vedere și alte tipuri de interacțiuni moleculare, cum ar fi cele de inducție, sau fluctuațiile de polarizare în soluții.

Determinarea formei funcției $F(\varepsilon,n)$ pentru un mare număr de solvenți, enumerați în tabelul 6.5, s-a făcut, la început, pentru moleculele nepolare: antracen, 9,10-difenilantracen, 9,10-diclorantracen și 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraenă. În acest scop, s-a evaluat mărimea deplasării frecvenței ν_{00}, datorită primului termen din relația (6.40), pentru substanțele amintite, solvite într-o serie de solvenți care au permitivitățile dielectrice, ε, apropiate ca valoare. La început s-a lucrat cu solvenți nepolari (solvenții 1—19, din tabelul 6.5, pentru care permitivitatea dielectrică ia valori între limitele: $1{,}7 \leqslant \varepsilon \leqslant 3{,}1$. Celelalte serii de solvenți sînt solvenți polari. Au fost folosite și soluții cu trei componente, obținute prin amestecarea în proporții diferite a doi solvenți polari, cu permitivități dielectrice apropiate ca valoare. Perechile de solvenți folosite au fost următoarele: clorbenzen-etilacetat (22, 23), tricloretilenă-acid propionic (20, 21), benzonitril-acetonă (26, 27), ciclohexanonă-anhidridă acetică (24, 25), etilenglicol-acetonitril (28, 29).

Caracteristicile unor solvenți

	Solventul	n (404,7 nm)	ε		Solventul	n (404,7 nm)	ε
1	*n*-pentan	1,363	1,8	28	Etilenglicol	1,440	41,0
2	*n*-hexan	1,382	1,9	29	Acetonitril	1,351	36,0
3	Izooctan	1,396	1,9	30	Metilacetat	1,368	8,2
4	*n*-heptan	1,392	1,9	31	Alcool benzilic	1,569	13,0
5	*n*-octan	1,402	1,7	32	Alcool butilic normal	1,404	16,0
6	*n*-nonan	1,413	1,7	33	Alcool anilic normal	1,417	15,0
7	*n*-decan	1,420	1,7	34	Eter etilic acetic	1,430	14,0
8	Metilciclohexan	1,431	2,0	35	Brometil	1,435	8,5
9	Ciclohexan	1,433	2,1	36	Dicloretan	1,454	10,0
10	Decalină	1,483	2,1	37	Cloroform	1,455	4,8
11	*p*-cimen	1,513	2,3	38	Acetil acetonă	1,486	25,0
12	*p*-dibrombenzen + + decalină	1,508	2,2	39	Piridină	1,538	12,0
13	Trimetilbenzen-1,3,5	1,525	2,3	40	β-picolină	1,535	11,0
14	*p*-dibrombenzen + + *p*-cimen	1,538	2,4	41	Acrilonitril	1,406	32,0
15	Tetracloretilenă	1,524	3,1	42	Alcool etilic	1,369	24,0
16	Benzen	1,539	2,3	43	Alcool metilic	1,335	31,0
17	Tetraclorură de carbon	1,473	2,2	44	1-brompropan	1,434	7,1
18	Stiren	1,596	2,4	45	Alcool etilic hexilic	1,440	6,8
19	*p*-xilen	1,531	2,3	46	Anisol	1,547	4,3
20	Tricloretilenă	1,496	3,4				
21	Acid propionic	1,394	3,1	47	Alcool propilic normal	1,393	20,0
22	Clorbenzen	1,553	5,5	48	Eter metilic acetic	1,430	12,0
23	Etilenacetat	1,379	6,0	49	Anhidridă butirică	1,421	12,8
24	Ciclohexanonă	1,461	18,0	50	1,3-propandiol	1,448	33,5
25	Anhidridă acetică	1,395	21,0				
26	Benzonitril	1,562	23,0				
27	Acetonă	1,367	21,0				

În figura 6.17 sînt reprezentate valorile frecvențelor tranzițiilor electronice, ν_{00}, în funcție de mărimea $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$, pentru soluțiile de antracen. Pentru solvenți neutri funcția $\nu_{00}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$, este liniară (I). Pentru ceilalți solvenți s-au obținut dreptele (II — VI), care sînt paralele cu prima. O dependență asemănătoare se obține și pentru moleculele 9,10-difenil antracen, 9,10-diclorantracen și 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraenă (v., de pildă, fig. 6.18). Printre solvenții neutri (nepolari) există

și unii pentru care valorile ν_{00} nu se așază pe dreapta I. Acești solvenți sînt: tetracloretilenă (15), benzen (16), tetraclorură de carbon (17), stiren (18) și p-xilen (19). În acești solvenți s-a obținut o deplasare mult

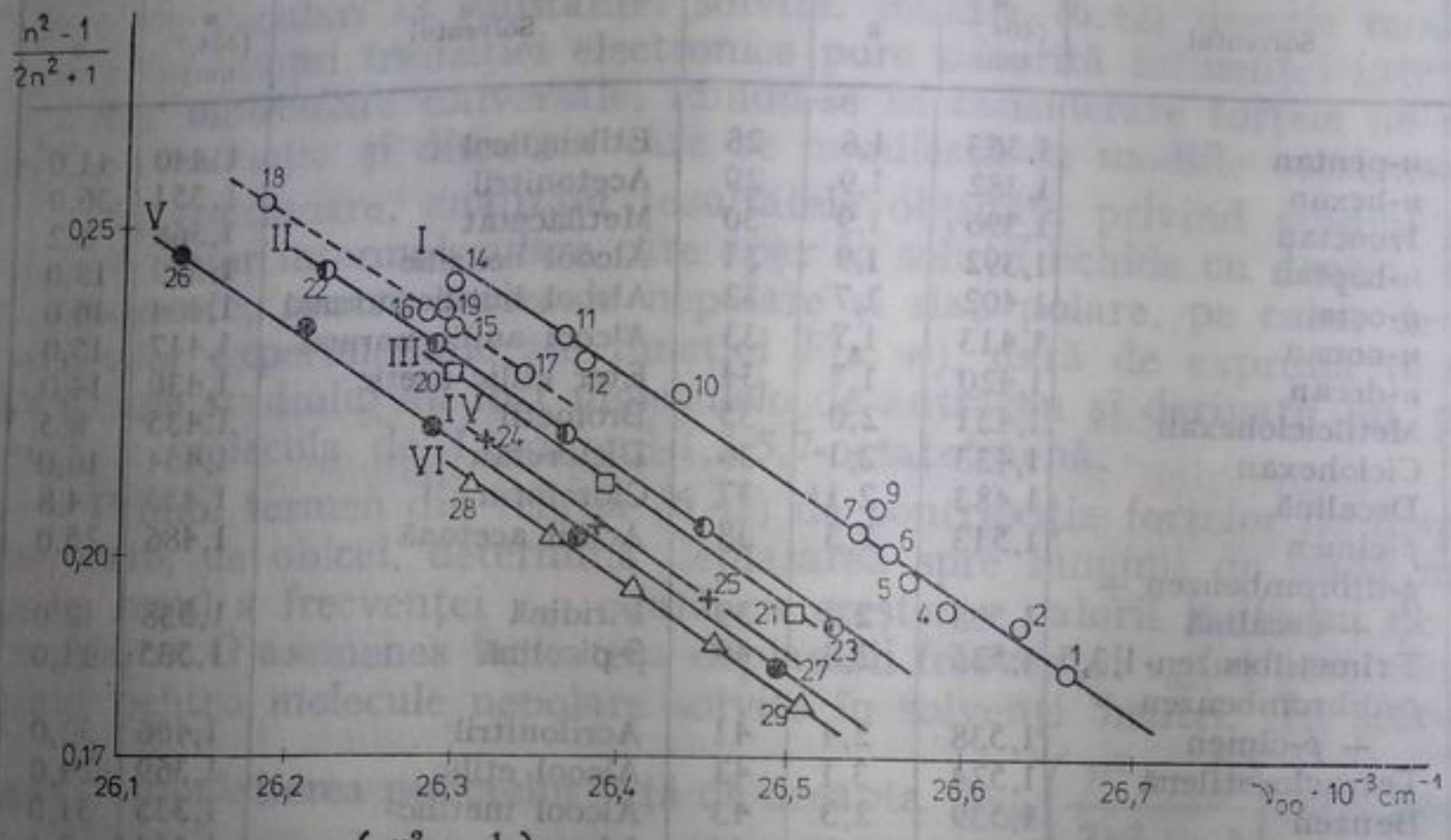


Fig. 6.17. Funcția $\nu_{00}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ pentru antracen. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul reprezintă soluții cu trei componente, cu concentrații relative diferite:

○ — tricloretilenă + acid propilic (1: 1);

◐ — clorbenzen + etilacetat (3: 1, 1: 1, 1: 3);

● — benzonitril + acetonă (3: 1, 1: 1, 1: 3);
\+ — ciclohexanonă + anhidridă acetică (1: 1);
Δ — etilenglicol + acetonitril (3: 1, 1: , 1: 3).

mai mare a benzilor electronice spre lungimi de undă mari (dreptele $\nu_{00}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ sînt deplasate față de dreapta I) (v. fig. 6.17), ceea ce duce la presupunerea existenței în aceste soluții a unor interacțiuni moleculare suplimentare. Solvenții tetraclorură de carbon și dioxan, spre deosebire de ceilalți, au momente dipolare parțiale apreciabile. În aceste condiții, cîmpul reactiv, determinat de momentele de dipol parțiale, μ, poate deveni mai mare decît cel evaluat cu ajutorul permitivității dielectrice. De aceea, calculele bazate pe modele în care se consideră că soluția este omogenă și izotropă în jurul moleculei solvite se pare că sînt mai mult decît aproximative.

Analizînd mărimile reprezentate în figurile 6.17 și 6.18, se observă că pentru cele toate patru molecule nepolare enumerate mai sus, modificarea frecvențelor tranzițiilor electronice, reprezentată prin termenul

al doilea, $\Delta\nu_{n\varepsilon}$, din relația (6.42), nu depinde, practic, de indicele de refracție, n, ci, numai de valoarea permitivității dielectrice, ε, a soluției. În acest caz, cantitatea $\Delta\nu_\varepsilon$ se poate evalua cantitativ, folosind

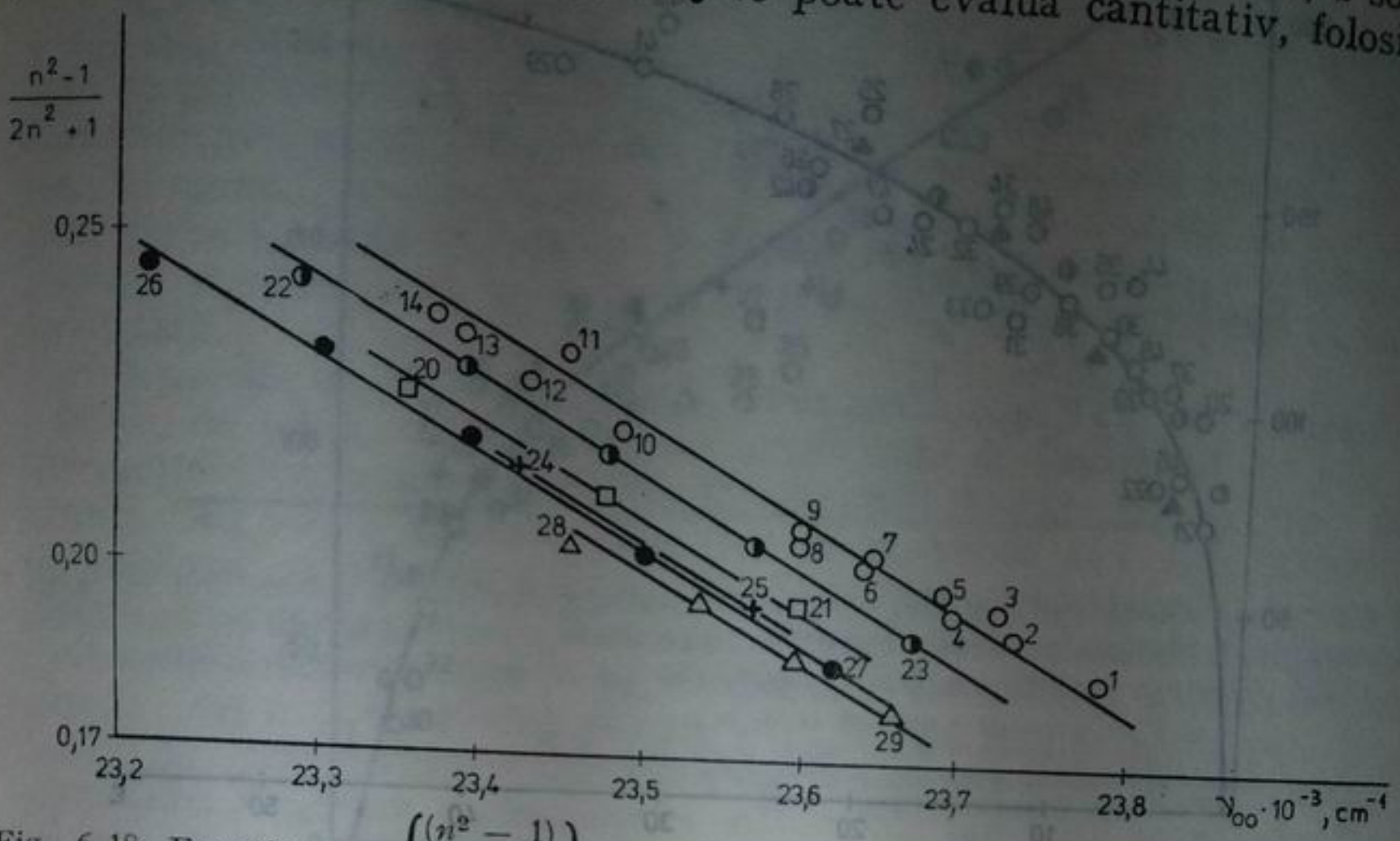


Fig. 6.18. Funcția $\nu_{00}\left(\frac{(n^2-1)}{2n^2+1}\right)$ pentru difeniloctatetraenă. Punctele nenumerotate reprezintă soluții cu două componente, restul, soluții cu trei componente cu concentrații relative diferite:

□ — tricloretilenă + acid propionic (1: 1);

◑ — clorbenzen + etilacetat (3: 1, 1: 1, 1: 3);

● — benzonitril + acetonă (3: 1, 1: 1, 1: 3);
+ — ciclohexanonă + anhidridă acetică (1 : 1);
Δ — etilenglicol + acetonitril (3: 1, 1: 1, 1: 3).

datele reprezentate grafic în figurile 6.17 și 6.18. Utilizarea acestei metode grafice presupune că pentru solvenți neutri $\Delta\nu_\varepsilon = 0$. Pentru ceilalți solvenți, mărimile deplasărilor $\Delta\nu_\varepsilon$ s-au considerat de la dreapta I.

Rezultatele unei asemenea prelucrări a spectrelor sînt reprezentate în figurile 6.19, 620, 6.21 și 6.22. După cum se observă, pentru majoritatea solvenților din tabelul 6.5, deplasările $\Delta\nu_\varepsilon$ se distribuie suficient de bine pe o singură curbă. Pentru toate cele patru substanțe nepolare, prezentate în acest paragraf, aceste dependențe sînt asemănătoare. S-a reușit să se stabilească și forma analitică a funcției $F(\varepsilon)$. Forma găsită concordă cu rezultatele teoretice obținute în lucrările [19], [275]. Relația care determină forma funcției $F(\varepsilon)$ se poate scrie

$$\Delta\nu_\varepsilon = C\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} + D\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{\varepsilon}, \qquad (6.43)$$

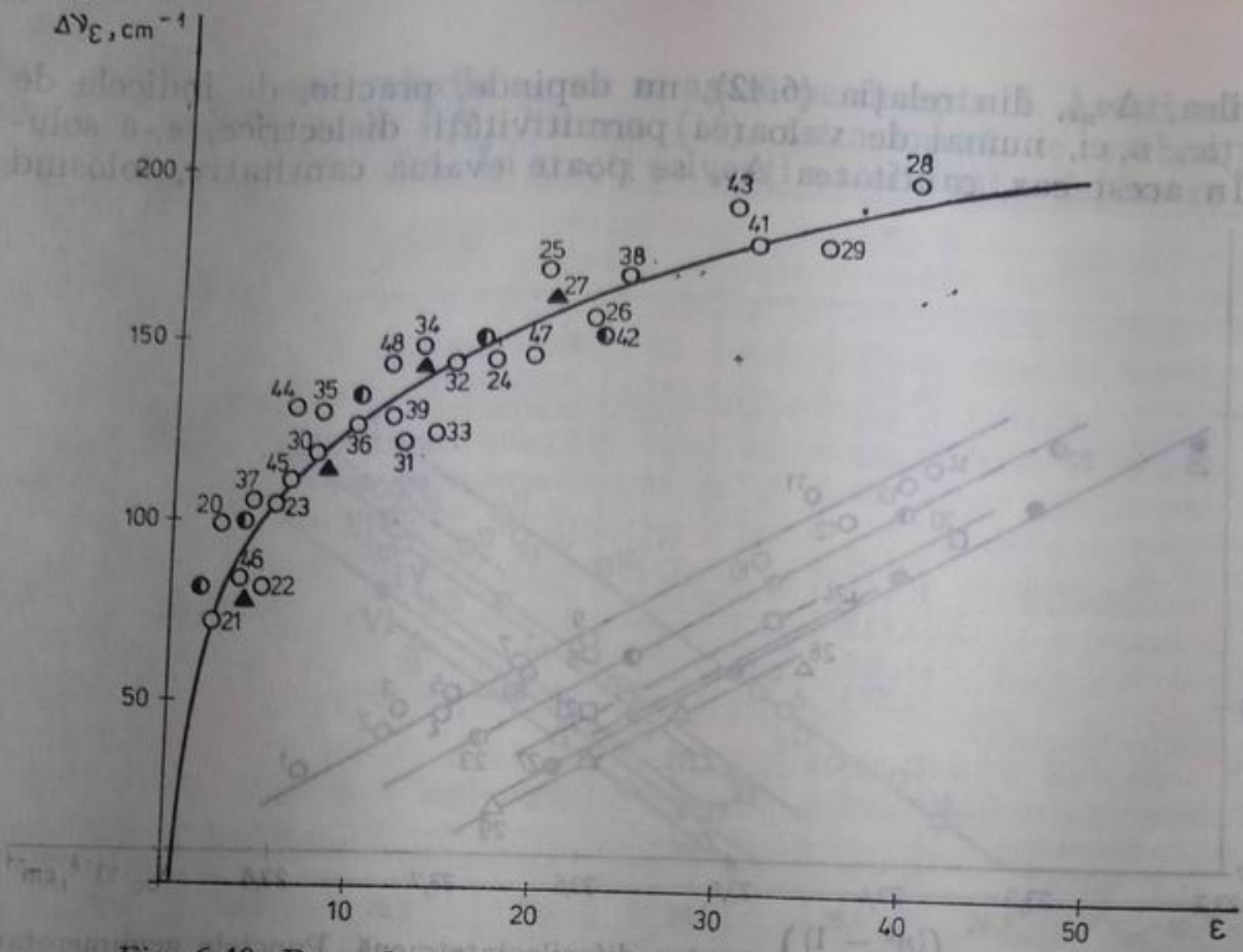


Fig. 6.19. Dependența funcției $\Delta\nu_\varepsilon$ de permitivitatea dielectrică a solventului în cazul moleculei de antracen. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul — soluții cu trei componente, cu concentrații relative diferite:

▲ — acetonă + *n*-pentan (3: 1, 1: 1, 1: 3);

◐ — alcool etilic + *n*-pentan (9: 1, 3: 1, 1: 1, 1: 3).

(Curba este construită după relația (6.43).)

în care C și D sînt constante care au următoarele valori: pentru antracen, $C_1 = 160$ cm^{-1}, $D_1 = 0{,}6$ cm^{-1}, pentru 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraenă, $C_2 = 125$ cm^{-1}, $D_2 = 0{,}7$ cm^{-1}; pentru 9,10-difenilantracen, $C_3 = 100$ cm^{-1} $D_3 = 1$ cm^{-1}; pentru 9,10-diclorantracen $C_4 = 40$ cm^{-1}, $D_4 = 1$ cm^{-1}.

Primul termen din relația (6.43) corespunde, în lucrarea lui McRae, mărimii deplasării spectrului, determinată de interacțiunile de dipol. Al doilea termen din aceeași relație, conform calculelor lui Bauer și Nicol, este obținut ținînd cont de fluctuațiile de polarizare din soluții în cazul solvenților polari. În soluții puternic polare un rol important în deplasarea spectrelor electronice îl joacă cel de la doilea termen din relația (6.43). În cazul substanțelor nepolare (desigur, este vorba de cele discutate în această lucrare) mărimea deplasării $\Delta\nu_\varepsilon$ este determinată mai ales de primul termen.

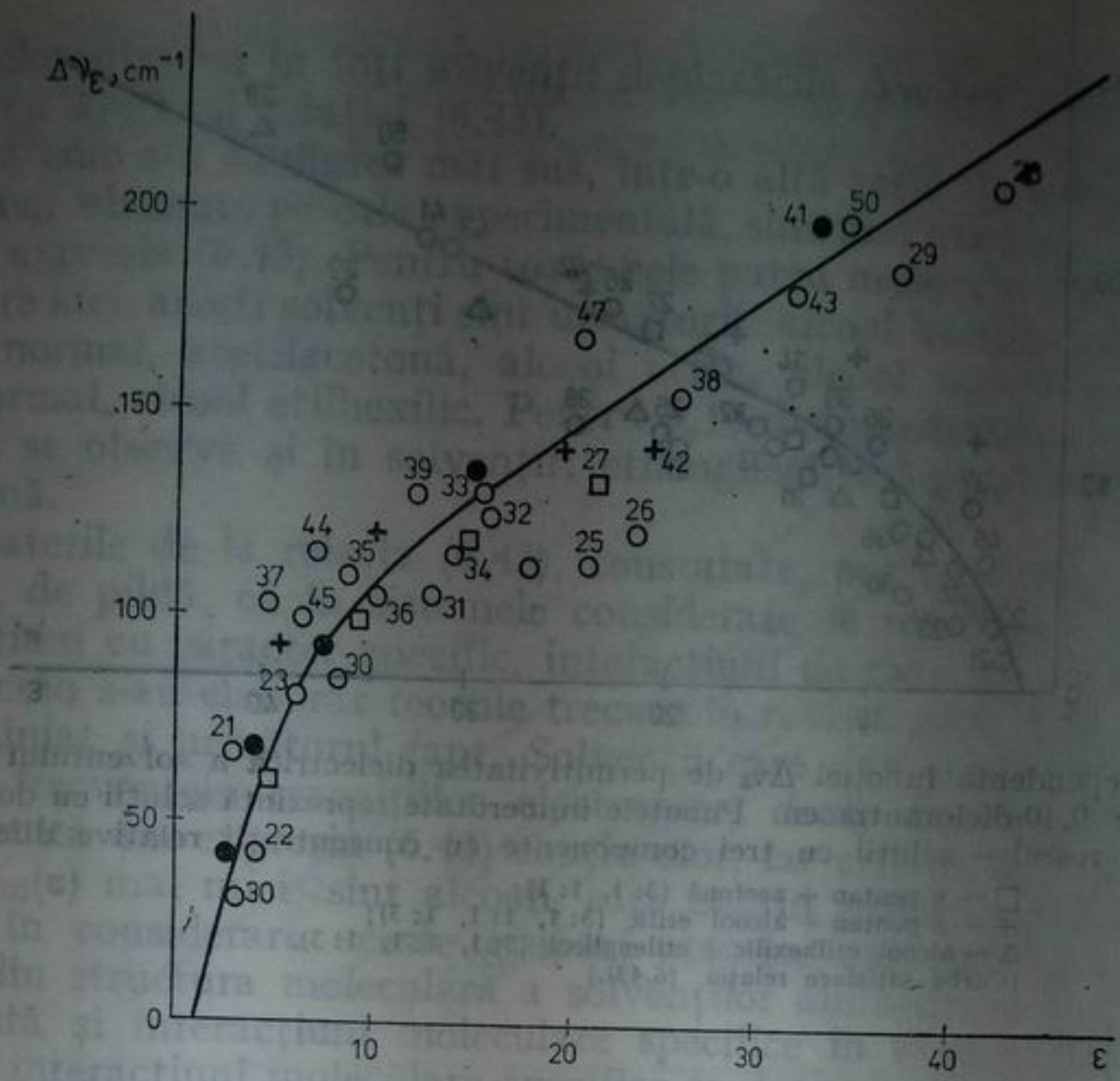


Fig. 6.20. Dependența funcției $\Delta\nu_\varepsilon$ de permitivitatea dielectrică a solventului în cazul moleculei de 9,10-difenilantracen. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul — soluții cu trei componente cu concentrații relative diferite:

+ — *n*-pentan + alcool etilic (3: 1, 1: 1, 1: 3);
□ — *n*-pentan + acetonă (3: 1, 1: 1, 1: 3);
● — izooctan + acrilonitril (9: 1, 3: 1, 1: 1, 1: 3).
(Curba este trasată după formula (6.43).)

Există, totuși, și o serie de solvenți în care se obțin deplasări care nu pot fi explicate cu ajutorul celor expuse aici. Dependența deplasării $\Delta\nu_\varepsilon$ de frecvența tranziției electronice păstrează același caracter ca și pentru ceilalți solvenți, cu deosebirea că valorile absolute ale deplasărilor $\Delta\nu_\varepsilon$ sînt sau mai mari sau mai mici, aproximativ cu aceeași valoare. Așa stau lucrurile în cazul moleculei de antracen solvită în metiletileter, în acrilonitril, în dicloretan și în piridină. În aceste soluții mărimea deplasărilor $\Delta\nu_\varepsilon$ este cu aproximativ 30% mai mare decît cea prezisă de relația (6.43). În schimb, în cazul moleculei de difeniloctatetraenă solvită în cloroform, în dicloretan și în metiletileter, deplasările obținute pe cale experimentală sînt mai mari cam cu 30% decît cele calculate cu ajutorul formulei (6.43). Pentru 9,10-difenilantracen, aceeași comportare se observă în cloroform și în dicloretan, iar pentru

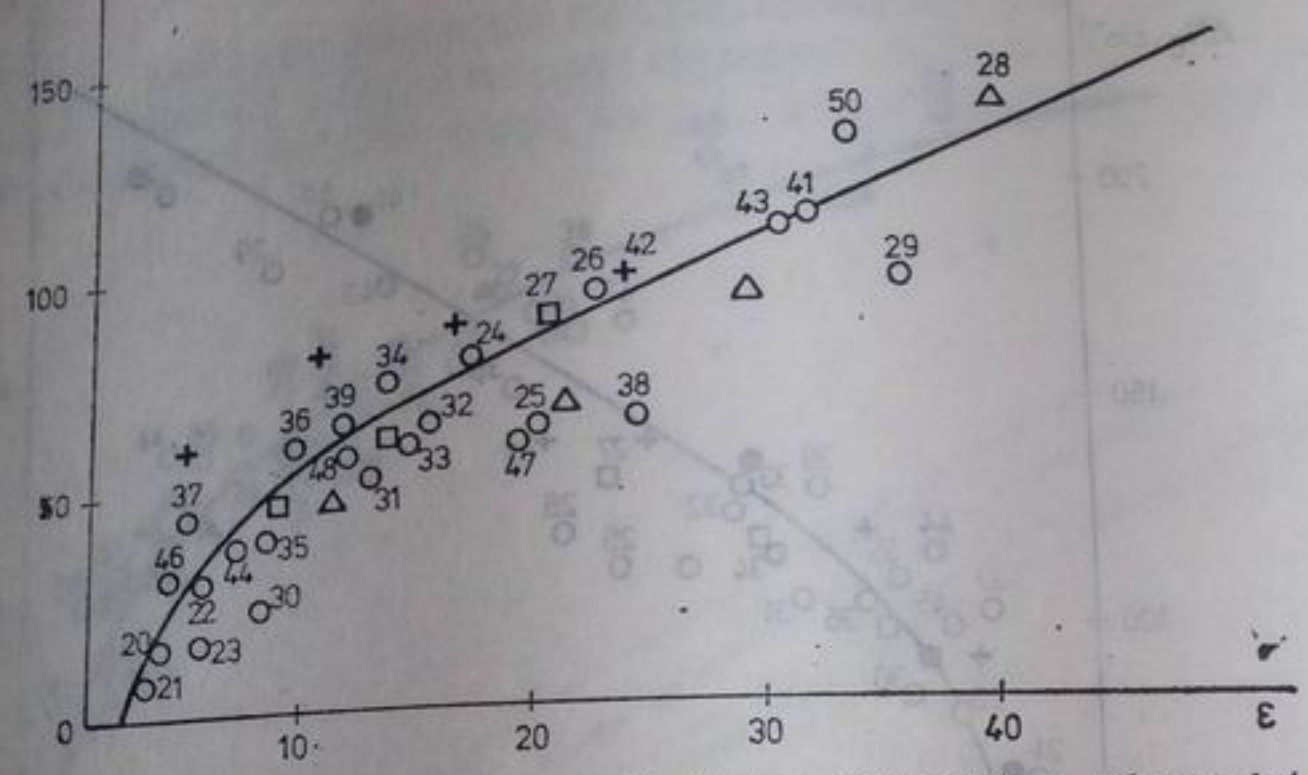


Fig. 6.21. Dependența funcției $\Delta\nu_\varepsilon$ de permitivitatea dielectrică a solventului în cazul moleculei de 9,10-diclorantracen. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul — soluții cu trei componente cu concentrații relative diferite:

□ — *n*-pentan + acetonă (3: 1, 1: 1);
+ — *n*-pentan + alcool etilic (3: 1, 1: 1, 1: 3);
Δ — alcool etilhexilic + etilenglicol (3: 1, 1: 1, 1: 3).
(Curba satisface relația (6.43).)

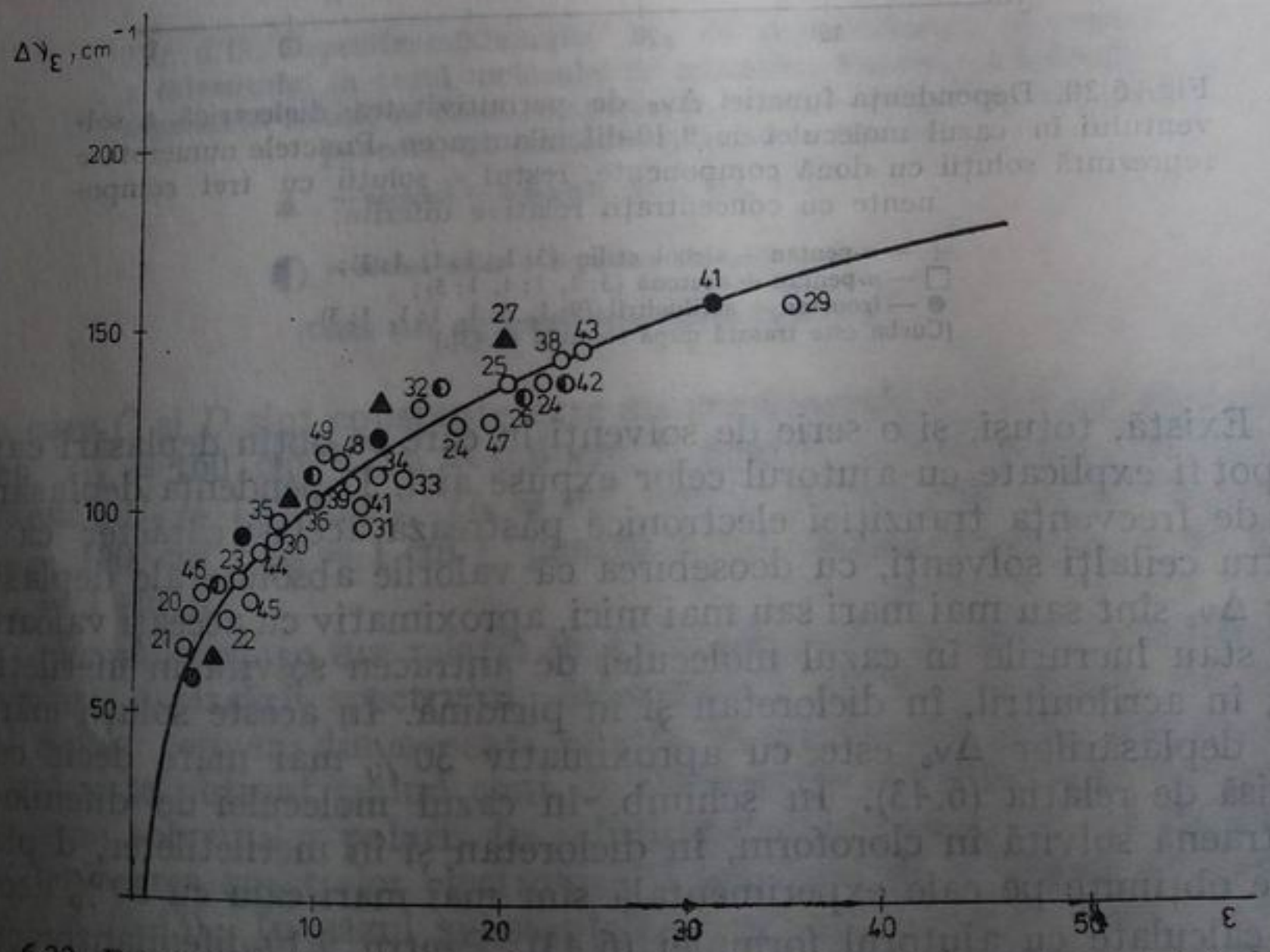


Fig. 6.22. Dependența funcției $\Delta\nu_\varepsilon$ de permitivitatea dielectrică a solventului în cazul moleculei de 1,8-difeniloctatetraenă. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul — soluții cu trei componente de concentrații relative diferite:

▲ — acetonă + *n*-pentan (3: 1, 1: 1, 1: 3);

◐ — alcool etilic + n-pentan (9: 1, 3: 1, 1: 1, 1: 3);

● — acrilonitril + izooctan (3: 1, 1: 1, 1: 3).
(Curba satisface relația (6.43).)

9,10-diclorantracen în toți solvenții deplasările $\Delta\nu_\varepsilon$ coincid cu cele calculate cu ajutorul relației (6.43).

Așa cum s-a subliniat mai sus, într-o altă serie de solvenți, deplasările $\Delta\nu_\varepsilon$, obținute pe cale experimentală, sînt mai mici decît cele calculate cu expresia (6.43). Pentru toate cele patru molecule nepolare avute în vedere aici, acești solvenți sînt următorii: alcool butilic normal, alcool amilic normal, acetilacetonă, alcool etilic, alcool metilic, alcool propilic normal, alcool etilhexilic. Pentru 9,10-diclorantracen, aceeași comportare se observă și în solvenții: etilenglicol, 1,3-propandiol și ciclohexanonă.

Abaterile de la relația (6.43), constatate, pot fi explicate dacă se admite, de pildă, că în sistemele considerate se manifestă, în plus, și interacțiuni cu caracter specific, interacțiuni de care nu s-a ținut cont atunci cînd s-au elaborat teoriile trecute în revistă aici. Este interesant de subliniat și următorul fapt. Solvenții care dau deplasări mai mari pentru frecvențele tranzițiilor electronice, decît deplasările teoretice care rezultă din expresia (6.43) conțin clor, iar ceilalți, care dau deplasări $\Delta\nu_{00}(\varepsilon)$ mai mici sînt alcooli, care conțin gruparea hidroxil (OH). Luînd în considerare aceste grupări atomice caracteristice, care fac parte din structura moleculară a solvenților amintiți, se poate afirma că există și interacțiuni moleculare specifice în aceste soluții. Acest gen de interacțiuni moleculare specifice se datoresc fie formării legăturilor de hidrogen (asociații moleculare), fie altor tipuri de interacțiuni cum ar fi cele de tipul donor-acceptor.

Pentru fiecare substanță cercetată s-au determinat, pe cale experimentală, deplasările suplimentare, $\Delta\nu_\varepsilon^{specific}$, pe care la suferă spectrele electronice de absorbție și de emisie, atunci cînd substanțele amintite sînt solvite în solvenți care conțin clor sau în alcooli. Luînd în considerare și deplasarea suplimentară, $\Delta\nu_\varepsilon^{specific}$ relația (6.43) se poate scrie sub forma

$$\Delta\nu_\varepsilon = C\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} + D\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{\varepsilon} \pm |\Delta\nu_{specific}|. \qquad (6.44)$$

Mărimea deplasării suplimentare, $\Delta\nu_{specific}$, reprezintă aproximativ 40 % din valoarea deplasării totale. Pentru cele două grupuri de solvenți, cei care conțin clor, și respectiv, alcooli, dacă se ia în considerare semnul deplasării, atunci punctele respective se așază bine pe curba inițială, cea determinată de relația (6.43), așa cum se vede, dealtfel, din figurile 6.19, 6.20, 6.21 și 6.22.

Se poate deci afirma că metoda expusă în acest paragraf a permis aflarea dependenței deplasărilor frecvențelor tranzițiilor electronice, în funcție de permitivitatea dielectrică ε, și de indicele de refracție, n, ale mediului, pentru toate substanțele nepolare studiate.

Un alt grup de substanțe la care se poate aplica aceeași metodă îl constituie moleculele polare, care au un moment de dipol mic. În acest scop au fost aleși derivații: 9-bromantracen, cu momentul de dipol,

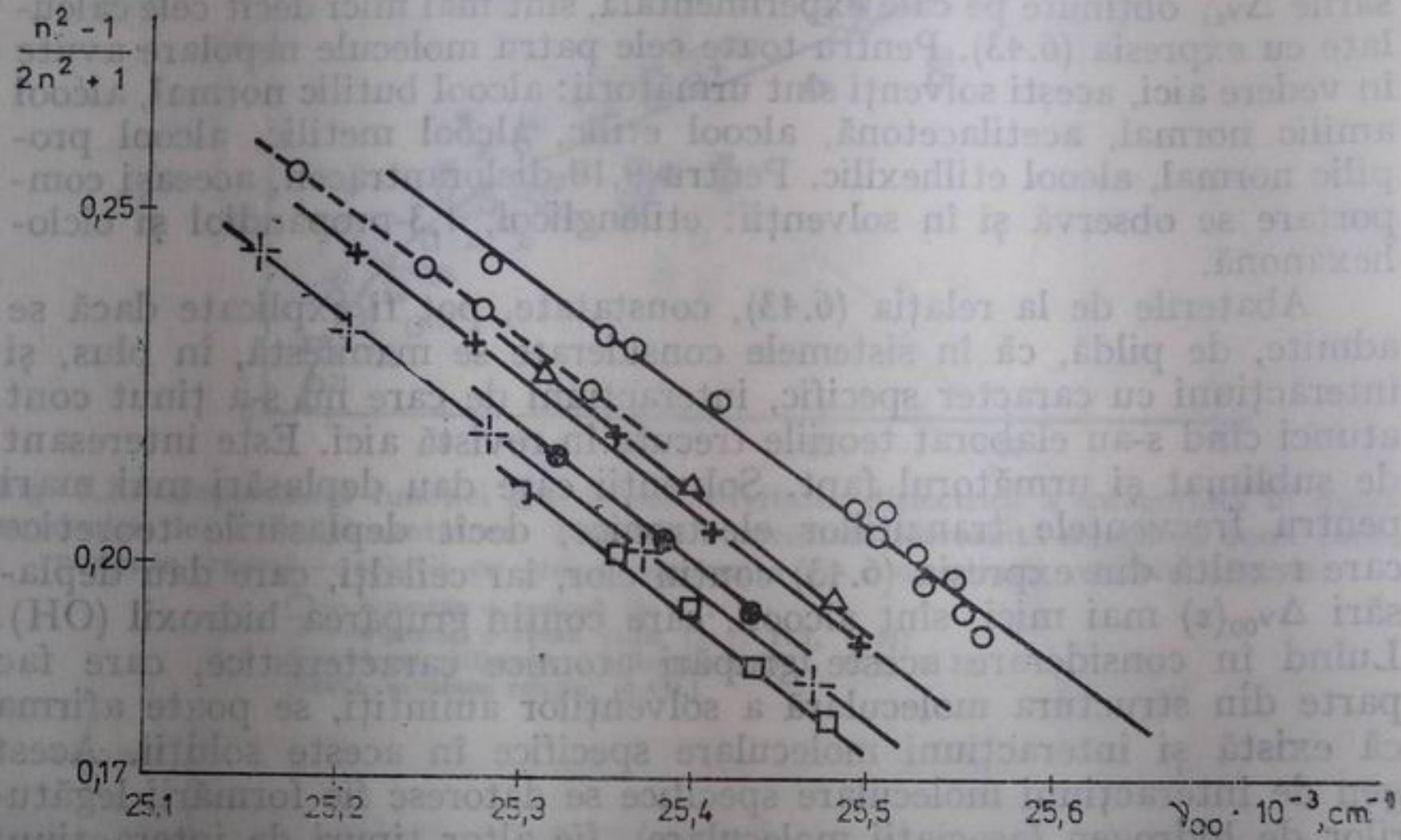


Fig. 6.23. Funcția $\nu_{00}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ pentru 9-bromantracen:

+ — clorbenzen + etilacetat (3:1, 1:1, 1:3);
□ etilenglicol + acetonitril (3:1, 1:1, 1:3);
△ — tricloretilenă + acid propionic (1:1);
● — ciclohexanonă + anhidridă acetică (1:1);
⊹ — benzonitril + acetonă (3:1, 1:1, 1:3).

$\mu = 1{,}5$ D, 2-metilantracen, cu momentul de dipol $\mu \approx 1{,}3$ D. Pentru determinarea în acest caz a formei funcției $F(\varepsilon, n)$ din expresia (6.42), au fost utilizate tot deplasările frecvențelor tranziției electronice pure, obținute în soluții cu două și cu trei componente, folosind întreaga gamă de solvenți din tabelul 6.5.

Separarea componentelor $\Delta\nu_n$ și $\Delta\nu_\varepsilon$ a constat, ca și mai înainte, în înregistrarea și prelucrarea spectrelor în serii de solvenți cu valori apropiate ale permitivităților dielectrice, ε, dar cu indici de refracție, n, diferiți. Rezultatele obținute sînt date în figurile 6.23, 6.24 și 6.25.

În figura 6.23 sînt date dependențele deplasărilor frecvenței ν_{00} de mărimea $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$ pentru molecula de 9-bromantracen. Aceste solu-

ții au aproximativ aceeași permitivitate dielectrică. Dreapta I este obținută pentru seria de solvenți neutri (1 — 19, din tabelul 6.5). Pentru celelalte serii de soluții (clorbenzen-etilacetat, tricloretilenă-acid pro-

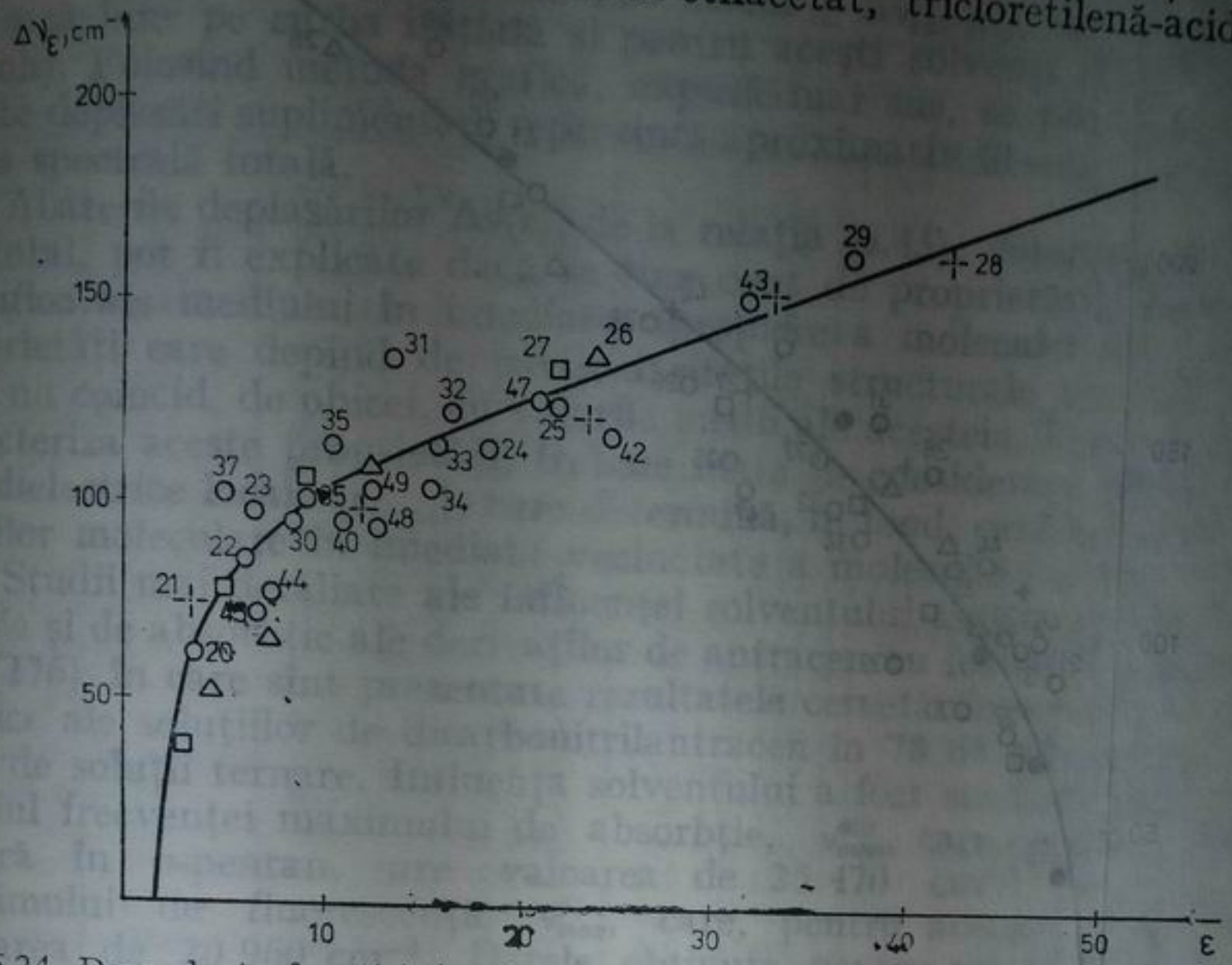


Fig. 6.24. Dependența funcției $\Delta\nu_\varepsilon$ de permitivitatea dielectrică a solventului în cazul moleculei de 9-bromantracen. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul — soluții cu trei componente, cu concentrații relative diferite:

△ — benzonitril + *p*-cimen (1: 3, 1: 1, 3: 1);
□ — acetonă + *n*-heptan (1: 3, 1: 1, 3: 1);
⊣⊢ — etilenglicol + acid propionic (1: 3, 1: 1, 3: 1).

(Curba este obținută după relația (6.43).)

pionic, benzonitril-acetonă, ciclohexanonă-anhidridă acetică, etilenglicol-acetonitril) dependențele ν_{00} de $\dfrac{n^2-1}{2n^2+1}$ sînt, de asemenea, liniare iar drepetele obținute sînt paralele cu dreapta solvenților nepolari. Dependențe analoage ale modificării funcției $\nu_{00}\left(\dfrac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ s-au obținut și pentru ceilalți derivați de antracen.

Din datele prezentate rezultă că și în cazul moleculelor slab polare (derivații de antracen) componenta a doua a deplasării frecvenței tranziției electronice, $\Delta\nu_{n\varepsilon}$, nu depinde de indicele de refracție al solventului. Forma funcției $F(\varepsilon)$ se poate determina folosind valorile experimentale pentru deplasările frecvenței electronice, $\Delta\nu_{00}$, și aplicînd

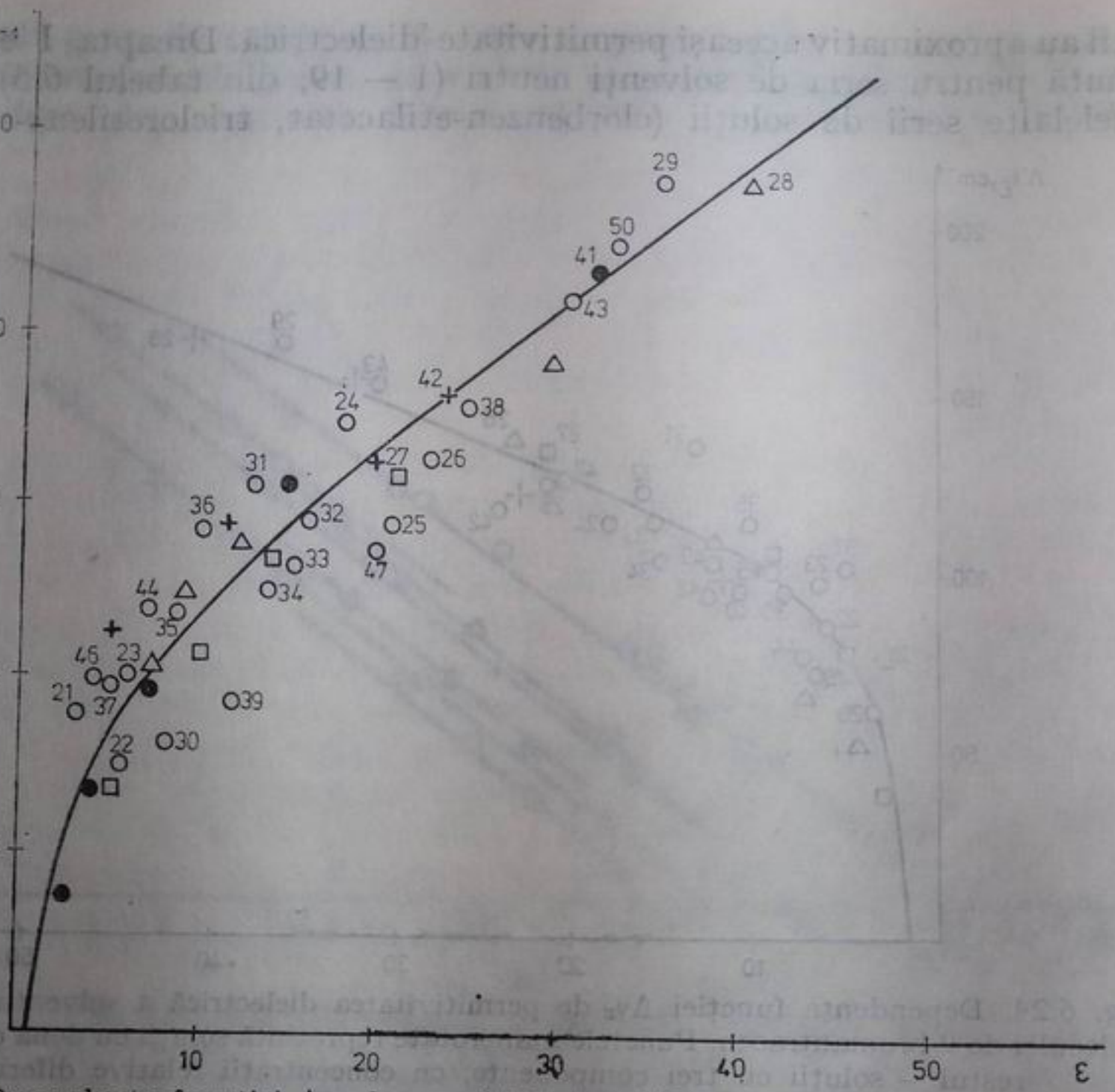


Fig. 6.25. Dependența funcției $\Delta\nu_\varepsilon$ de permitivitatea dielectrică a solventului, în cazul moleculei de 2-metilantracen. Punctele numerotate reprezintă soluții cu două componente, restul — soluții cu trei componente, cu concentrații relative diferite:

\+ — *n*-pentan + alcool etilic (3:1, 1:1, 1:3);
Δ — alcool etilhexilic + etilenglicol (3:1, 1:1, 1:3);
□ — *n*-pentan + acetonă (3:1, 1:1, 1:3);
● — izooctan + acrilonitril (9:1, 3:1, 1:1, 1:3).
(Curba satisface relația (6.43).)

metoda grafică în figura 6.23. În figurile 6.24 și 6.25 sînt date rezultatele unei asemenea prelucrări a spectrelor pentru moleculele 9-bromantracen și 2-metilantracen. Deplasările $\Delta\nu(\varepsilon)$, obținute într-o mare diversitate de solvenți, satisfac relația (6.43). Constantele C și D sînt egale cu 120 cm^{-1} și, respectiv, 0,7 cm^{-1}, pentru 9-bromantracen, și cu 120 cm^{-1}, respectiv, 1,7 cm^{-1}, pentru 2-metilantracen. Abateri pentru deplasările $\Delta\nu(\varepsilon)$ de la curba descrisă de relația (6.43) s-au obținut pentru următorii solvenți: alcool propilic normal, alcool butilic normal, alcool amilic normal, anhidridă acetică, alcool etilhexilic, alcool etilic și alcool metilic. Se poate admite că în acești solvenți se manifestă și interacțiuni molecu-

lare cu caracter specific. Dacă și pentru acești compuși, la expresia (6.43) se adaugă un termen care ține cont de deplasările suplimentare din cauza interacțiunilor specifice, să zicem $\pm \Delta\nu_{specific}$, atunci punctele se așază bine pe curba inițială și pentru acești solvenți (în majoritate alcooli). Folosind metoda grafică, expusă mai sus, se poate spune că aceste deplasări suplimentare reprezintă aproximativ 40—45% din deplasarea spectrală totală.

Abaterile deplasărilor $\Delta\nu(\varepsilon)$, de la relația (6.43), determinate experimental, pot fi explicate dacă se ține cont de proprietățile dielectrice specifice ale mediului în imediata apropiere a moleculei de cercetat, proprietăți care depind de particularitățile structurale ale soluției și care nu coincid, de obicei, cu valorile medii ale acesteia. Pentru a putea caracteriza aceste proprietăți, trebuie luate în considerare permitivitățile dielectrice locale (ε_{local}), care determină, în fond, caracterul interacțiunilor moleculare în imediata vecinătate a moleculei solvite.

Studii mai detaliate ale influenței solventului asupra spectrelor de emisie și de absorbție ale derivaților de antracen au fost făcute în lucrarea [276], în care sînt prezentate rezultatele cercetărilor spectrelor electronice ale soluțiilor de dicarbonitrilantracen în 78 de solvenți și două serii de soluții ternare. Influența solventului a fost studiată prin intermediul frecvenței maximului de absorbție, ν_{max}^{abs}, care, pentru soluția binară în *n*-pentan, are valoarea de 25 470 cm^{-1}, și frecvența maximului de fluorescență, ν_{max}^{fl}, care, pentru aceeași soluție, are valoarea de 20 960 cm^{-1}. Datele obținute pentru soluții binare sînt adunate în tabelul 6.6.

Pentru soluții ternare au fost efectuate măsurători pentru trei maxime succesive din spectrul de absorbție și de emisie, alese astfel încît frecvențele ν_i^{abs} și ν_i^{fl} ($i = 1, 2, 3$) cu același indice să corespundă maximelor simetrice față de frecvența tranziției pur electronice (v. tab. 6.6). Întrucît pentru derivații de antracen frecvența tranziției electronice pure coincide cu valoarea frecvenței ce corespunde punctului de intersecție a spectrelor de emisie și de absorbție, normate în mod obișnuit (v. § 6.4) frecvențele electronice pentru toate soluțiile au fost calculate cu ajutorul relației

$$\nu_{00} = \frac{\nu_{max}^{abs} + \nu_{max}^{fl}}{2}.$$

Pentru toate soluțiile binare, realizate cu solvenții nepolari, și toate soluțiile ternare, realizate cu S_2C și *n*-pentan (soluțiile I, II, III, IV, V) este satisfacută relația

$$\nu_{el} = 25\,500 - 8\,730\,\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \qquad (6.45)$$

Caracteristicile solvenților, pozițiile maximelor benzilor de absorbție și de emisie și deplasările benzilor în cazul moleculei de dicarbonitrilantracen

	Solventul	n $\lambda=404{,}7$ nm	ε	ν^{abs} cm^{-1}	ν^{fl} cm^{-1}	$\Delta\nu^{abs}$ cm^{-1}	$\Delta\nu^{fl}$ cm^{-1}
1	Izopentan	1,361	—	25 450	22 340	—	—
2	*n*-pentan	1,363	—	25 450	22 350	—	—
3	*n*-hexan	1,382	—	25 400	23 280	—	—
4	*n*-heptan	1,392	—	25 380	22 250	—	—
5	Izooctan	1,396	—	25 390	22 280	—	—
6	*n*-octan	1,402	—	25 350	22 210	—	—
7	*n*-nonan	1,413	—	23 320	22 190	—	—
8	*n*-decan	1,420	—	25 300	22 170	—	—
9	Dioxan	1,426	—	25 050	21 510	—	—
10	Metilciclohexan	1,431	—	25 310	22 180	—	—
11	Ciclohexan	1,435	—	25 310	22 210	—	—
12	Tetraclorură de carbon	1,473	—	25 120	21 890	—	—
13	Decalină	1,483	—	25 170	21 990	—	—
14	Tetracloretilenă	1,524	—	25 070	21 840	—	—
15	1, 3, 5-trimetilbenzen	1,525	—	24 890	21 390	—	—
16	*p*-xilen	1,531	—	24 870	21 320	—	—
17	Benzen	1,539	—	24 880	21 420	—	—
18	Sulfură de carbon	1,699	—	24 750	21 400	—	—
19	*m*-xilen	1,532	2,4	25 000	21 440	— 50	—380
20	*o*-xilen	1,537	2,6	24 870	21 340	—170	—460
21	Acid izobutiric	1,399	2,6	22 210	21 710	—150	—510
22	Acid butiric normal	1,403	3,0	25 070	21 550	—280	—660
23	Acid propionic	1,394	3,1	25 150	21 700	—220	—540
24	Tricloretilenă	1,496	3,4	25 020	21 650	—110	—270
25	di-*n*-butileter	1,403	3,4	25 260	21 910	— 90	—300
26	Fenilmetileter	1,547	4,3	24 780	18 116	—240	—
27	Dietileter	1,352	4,6	25 290	21 930	—190	—460
28	Triclormetan	1,455	4,8	24 910	21 500	—320	—550
29	Vinilacetat	1,394	4,9	25 160	21 670	—210	—570
30	1,2-dibrommetan	1,557	4,9	24 790	21 340	—210	—400
31	*n*-butilacetat	1,395	5,1	25 160	21 710	—210	—530
32	α-clornaftalen	1,694	5,1	24 640	19 010	—120	—
33	Izoamilacetat	1,402	5,2	25 140	21 640	—210	—570
34	α-bromnaftalen	1,724	5,2	24 570	18 800	—140	—
35	Clorbenzen	1,553	5,5	24 860	21 480	—160	—290
36	Brombenzen	1,596	5,5	24 830	21 330	—100	—320
37	Etilacetat	1,379	6,0	25 160	21 780	—250	—510
38	Dibutilftalat	1,521	6,4	—	—	—	—
39	Alcool etilhexilic	1,440	6,8	25 100	21 530	—160	—550
40	Tetrabrommetan	1,674	6,8	24 580	21 000	—210	—460
41	1-brompropan	1,434	7,1	25 060	21 750	—210	—360
42	Clorură de alil	1,431	7,7	25 160	21 670	—100	—460
43	Acetat de metil	1,368	8,2	25 130	21 740	—310	—590
44	Diclormetan	1,430	8,5	24 950	21 520	—340	—600
45	Brommetan	1,435	8,5	25 040	21 700	—220	—400

Tabelul 6.6 (continuare)

	Solventul	n $\lambda = 404{,}7$ nm	ε	ν^{abs} cm^{-1}	ν^{fl} cm^{-1}	$\Delta\nu^{abs}$ cm^{-1}	$\Delta\nu^{fl}$ cm^{-1}
46	1,2-dicloretan	1,454	10,0	24 940	21 470	−290	−580
47	Etilcloroformiat	1,402	11,6	25 220	21 740	−130	−470
48	Piridină	1,538	12,0	24 740	21 590	−310	—
49	Anhidridă butirică	1,421	12,8	25 100	21 610	−210	−540
50	Fenil-carbonil	1,569	13,0	24 640	20 900	−340	−820
51	Acetiletilacetat	1,430	14,0	24 990	21 560	−300	−560
52	1-pentanol	1,417	15,0	25 120	21 520	−200	−640
53	Ciclohexanol	1,476	15,0	25 000	21 400	−180	−580
54	2-butanol	1,402	16,0	25 140	21 580	−210	−630
55	1-butanol	1,404	17,3	25 090	21 590	−260	−610
56	Metilfenilcetonă	1,569	17,4	24 790	21 260	−190	−460
57	Metiletilcetonă	1,379	18,0	25 040	21 560	−370	−740
58	Ciclohexanonă	1,461	18,0	24 940	21 520	−270	−560
59	Izobutanol	1,402	18,2	25 090	21 490	−260	−720
60	2-propanol	1,383	18,3	25 110	25 510	−290	−780
61	1-propanol	1,393	20,0	25 110	21 600	−260	−640
62	Acetonă	1,367	21,0	25 100	21 660	−350	−680
63	Anhidridă acetică	1,395	21,0	25 060	21 600	−320	−640
64	Acid acetic	1,395	21,0	25 110	21 420	−260	−820
65	2,3-butandiol	1,442	21,0	24 830	21 300	−180	−460
66	Clorură de benzoil	1,554	21,0	24 830	21 300	−180	−460
67	Benzonitril	1,562	23,0	24 850	21 310	−150	−330
68	1,2-propandiol	1,430	23,4	24 930	21 220	−360	−900
69	Diaceton-alcool	1,421	23,6	25 000	21 400	−310	−750
70	Etanol	1,369	24,0	25 080	21 480	−360	−840
71	2,4-pentandiol	1,486	25,0	24 970	21 400	−190	−550
72	Metanol	1,335	31,0	25 130	21 520	−410	−950
73	Acrilonitril	1,406	32,0	25 030	21 580	−320	−620
74	1,3-propandiol	1,448	33,5	24 850	21 240	−390	−830
75	Acetonitril	1,351	36,0	25 090	21 520	−400	−810
76	1,2-etandiol	1,440	41,0	24 850	21 150	−410	−1030
77	Acid formic	1,382	58,5	24 880	20 990	−520	−1290
78	Formamidă	1,464	109,0	24 780	21 110	−430	−960

Din figura 6.26 se mai vede că pentru soluții binare, realizate cu benzen, *p*-xilen, 1, 3, 5-trimetilbenzen și dioxan există o abatere importantă de la dreapta (6.45).

Soluțiile ternare, realizate cu amestecuri de *n*-hexan și benzen (soluțiile *A*, *B*, *C*, *D*) evidențiază faptul că abaterile față de dreapta (6.45) sînt determinate de interacțiuni care produc efecte pentru concentrații relativ mici de solvent activ. Astfel, în cazul benzenului efectele acestor interacțiuni ajung la saturație la concentrații de aproximativ 25% (soluția *D*), la concentrații mai mari manifestîndu-se mai ales interacțiunile de dispersie și cele dinamice.

Interacțiunile care produc aceste efecte suplimentare sînt probabil determinate de prezența în moleculele de dicarbonitrilantracen a grupărilor atomice CN, care au moment dipolar electric mare ($\mu = 3{,}9$ D)

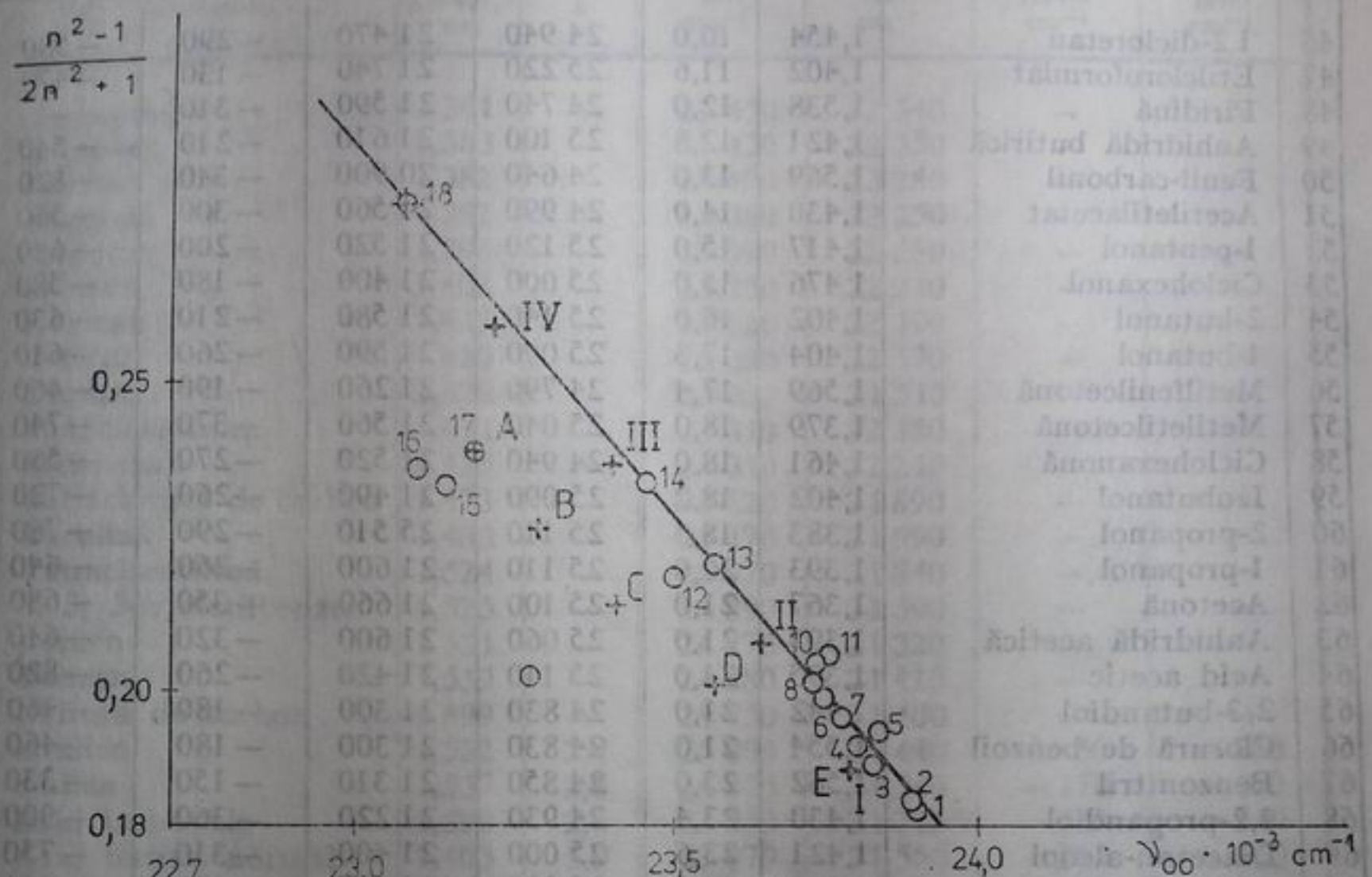


Fig. 6.26. Funcția $\nu_{00}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ pentru dicarbonitrilantracen. Numărul fiecărui punct coincide cu ordinea solvenților din tabelul 6.6.

Punctele ce corespund soluțiilor ternare sînt numerotate după cum urmează: I, II, II și IV — *n*-pentan + S_2C; *E*, *D*, *C* și *B* — *n*-pentan + benzen.

și care au caracteristici de acceptor de electroni. Probabil că aceste efecte sînt datorate unor interacțiuni de tip donor-acceptor de electroni, solventul jucînd rolul de donor de electroni.

Deplasările frecvețelor tranzițiilor electronice, efectuate pentru soluții ternare realizate în amestecuri de S_2C cu *n*-pentan și de benzen cu *n*-hexan evidențiază o manifestare analoagă a interacțiunilor moleculare în modificările suferite de frecvențele maximelor de absorbție (fig. 6.27) și de emisie (fig. 6.28), indicînd însă o sensibilitate mai mare a frecvențelor spectrelor de emisie față de cele de absorbție, la influența mediului, pantele dreptelor fiind pentru absorbție $m_1^{abs} = -7\,150$ cm^{-1}, $m_2^{abs} = -7\,200$ cm^{-1}, $m_3^{abs} = -4\,600$ cm^{-1}, iar pentru emisie, $m_1^{fl} = -1\,040$ cm^{-1}, $m_2^{fl} = 1\,000$ cm^{-1}, $m_3^{fl} = -1\,040$ cm^{-1}. Funcțiile

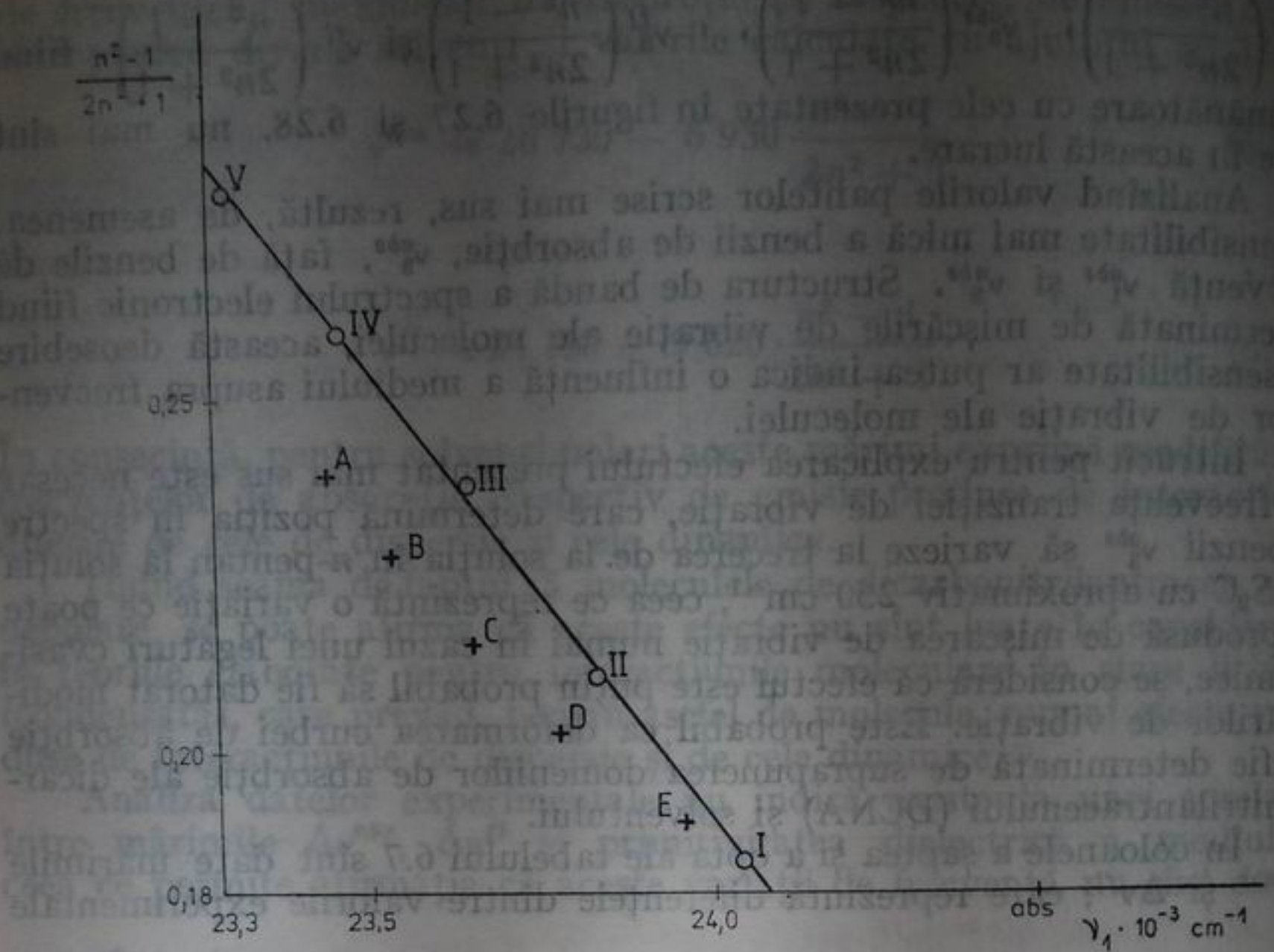


Fig. 6.27. Funcția $\nu_1^{abs}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$, pentru prima bandă de absorbție din spectrul dicarbonitrilantracenului.

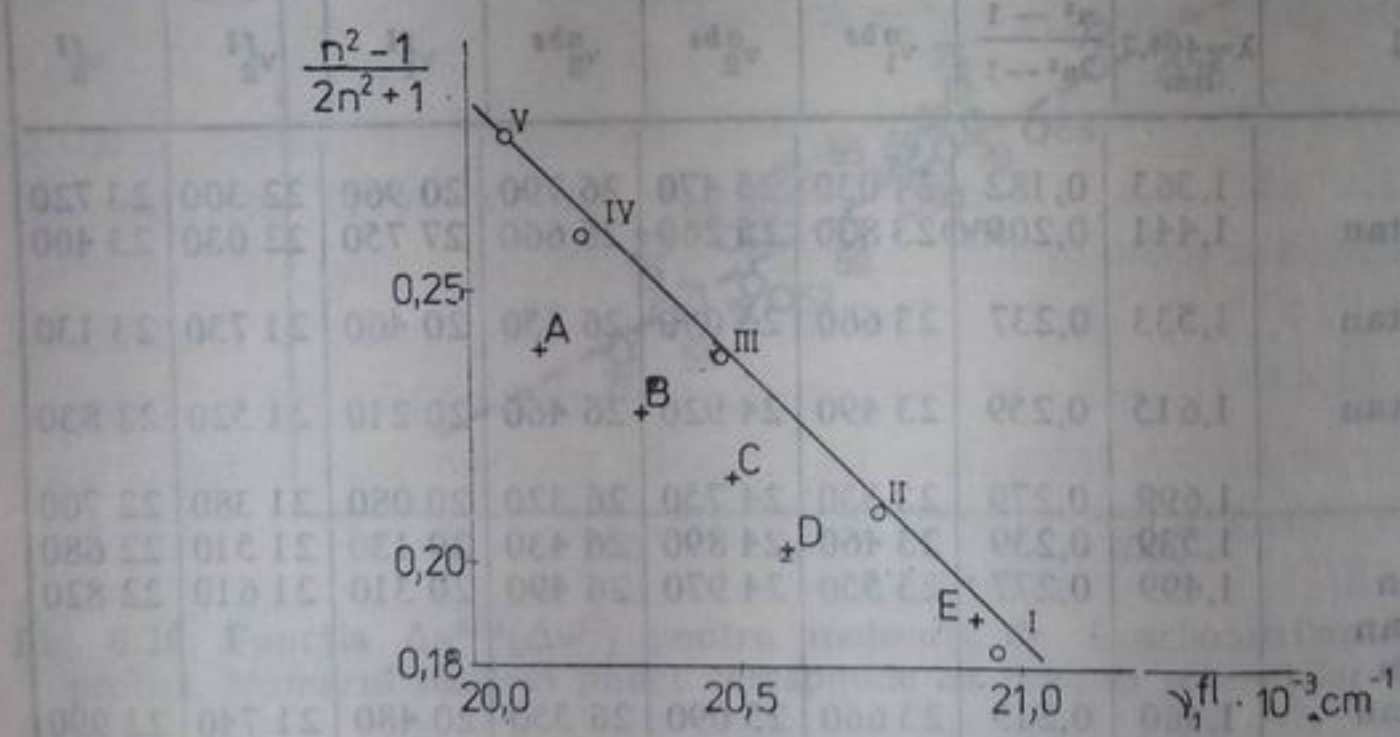


Fig. 6.28. Funcția $\nu_1^{fl}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$, pentru prima bandă de emisie din spectrul electronic al dicarbonitrilantracenului.

$\nu_2^{abs}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$, $\nu_3^{abs}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$, $\nu_2^{fl}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$ și $\nu_3^{fl}\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)$, fiind asemănătoare cu cele prezentate în figurile 6.27 și 6.28, nu mai sînt date în această lucrare.

Analizînd valorile pantelor scrise mai sus, rezultă, de asemenea, o sensibilitate mai mică a benzii de absorbție, ν_3^{abs}, față de benzile de frecvență ν_1^{abs} și ν_2^{abs}. Structura de bandă a spectrului electronic fiind determinată de mișcările de vibrație ale moleculei, această deosebire în sensibilitate ar putea indica o influență a mediului asupra frecvențelor de vibrație ale moleculei.

Întrucît pentru explicarea efectului prezentat mai sus este necesar ca frecvența tranziției de vibrație, care determină poziția în spectre a benzii ν_3^{abs} să varieze la trecerea de la soluția în *n*-pentan la soluția în S_2C cu aproximativ 250 cm^{-1}, ceea ce reprezintă o variație ce poate fi produsă de mișcarea de vibrație numai în cazul unei legături cvasichimice, se consideră că efectul este puțin probabil să fie datorat modificărilor de vibrație. Este probabil ca deformarea curbei de absorbție să fie determinată de suprapunerea domeniilor de absorbție ale dicarbonitrilantracenului (DCNA) și solventului.

În coloanele a șaptea și a opta ale tabelului 6.7 sînt date mărimile $\Delta\nu^{abs}$ și $\Delta\nu^{fl}$, care reprezintă diferențele dintre valorile experimentale

Tabelul 6.7

Caracteristicile soluțiilor ternare și pozițiile maximelor de absorbție și de fluorescență

	Solventul	n $\lambda=404.7$ nm	$\frac{n^2-1}{2n^2-1}$	ν_1^{abs}	ν_2^{abs}	ν_3^{abs}	ν_1^{fl}	ν_2^{fl}	ν_3^{fl}
I	*n*-pentan	1,363	0,182	24 030	25 470	26 790	20 960	22 300	23 720
II	75% *n*-pentan 25% S_2C	1,441	0,209	23 830	25 260	26 660	27 750	22 030	23 400
III	50% *n*-pentan 50% S_2C	1,533	0,237	23 660	25 090	26 550	20 460	21 730	23 130
IV	25% *n*-pentan 75% S_2C	1,615	0,259	23 490	24 920	26 460	20 210	21 520	22 830
V	S_2C	1,699	0,279	23 330	24 750	26 320	20 080	21 380	22 700
A	Benzen	1,539	0,239	23 460	24 890	26 430	20 130	21 510	22 680
B	75% benzen 25% *n*-hexan	1,499	0,277	23 550	24 970	26 490	20 310	21 610	22 820
C	50% benzen 50% *n*-hexan	1,460	0,215	23 660	25 090	26 550	20 480	21 740	22 990
D	25% benzen 75% *n*-hexan	1,421	0,202	23 780	25 200	26 620	20 580	21 950	23 160
E	*n*-hexan	1,382	0,189	23 950	25 390	26 740	20 920	22 250	23 650

ale frecvențelor maximelor de absorbție și, respectiv, de emisie, obținute pentru diverși solvenți și valorile calculate cu ajutorul relațiilor

$$\nu^{abs} = 26\,730 - 6\,950\,\frac{n^2-1}{2n^2+1} \tag{6.46}$$

și

$$\nu^{fl} = 24\,150 - 9\,820\,\frac{n^2-1}{2n^2+1}. \tag{6.47}$$

În consecință, pentru solvenți polari aceste mărimi exprimă modificările frecvențelor de absorbție, respectiv de emisie, produse de interacțiuni diferite de cele de dispersie și cele dinamice.

Ținînd seama de faptul că moleculele de dicarbonitrilantracen sînt nepolare, se poate afirma că aceste efecte nu sînt luate în considerare în teoriile elaborate pentru interacțiunile moleculare în stare lichidă (condensată), care prevăd, pentru astfel de molecule, numai efecte produse de interacțiunile de dispersie și de cele dinamice.

Analiza datelor experimentale nu indică existența unei corelații între mărimile $\Delta\nu^{abs}$, $\Delta\nu^{fl}$ și primitivitatea dielectrică a mediului, ceea ce permite afirmația că aceste variații de frecvență nu sînt dato-

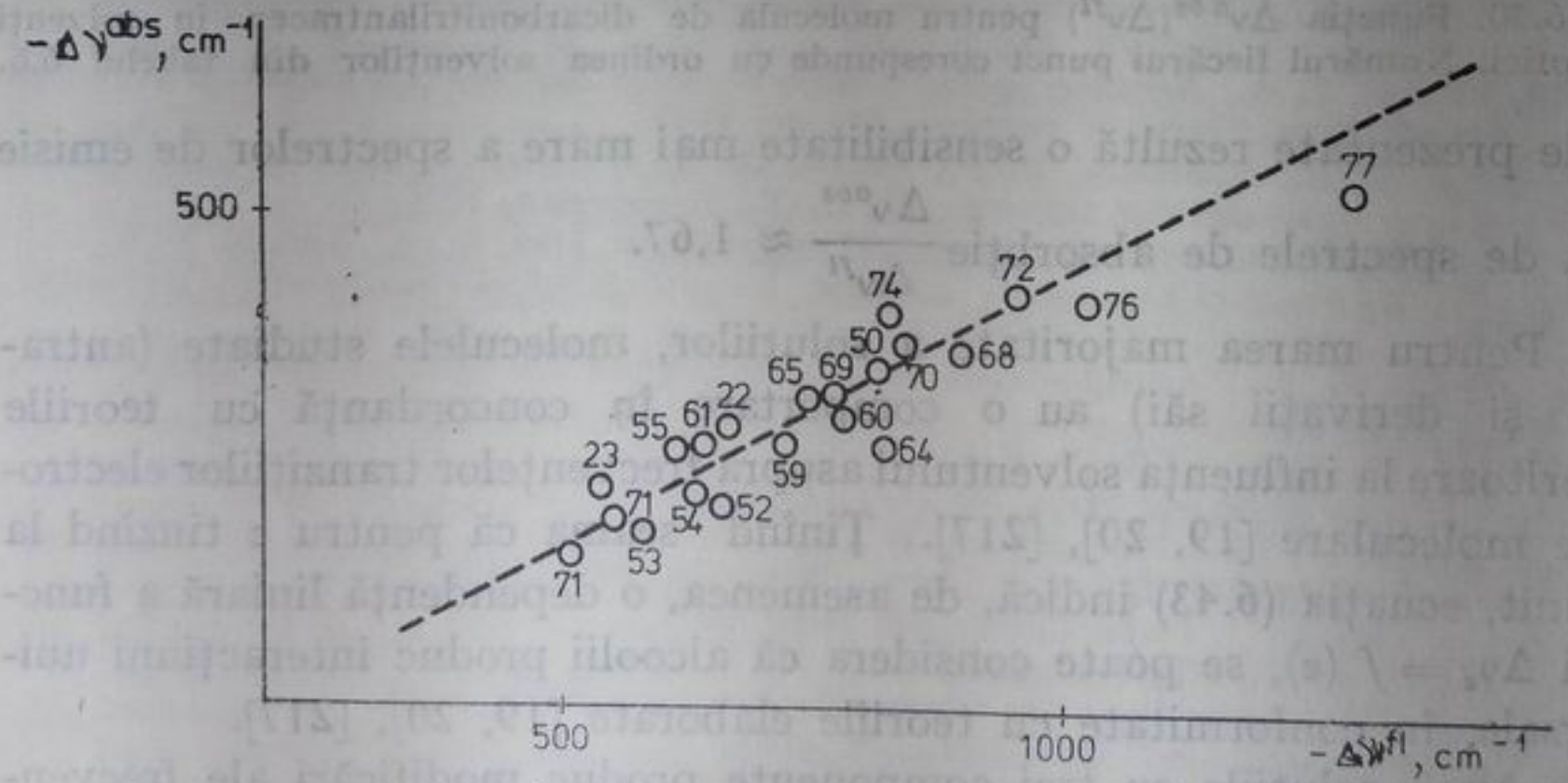


Fig. 6.29. Funcția $\Delta\nu^{abs}(\Delta\nu^{fl})$ pentru molecula de dicarbonitrilantracen în solvenți protici. Numărul fiecărui punct corespunde cu ordinea solvenților din tabelul 6.6.

rate unor interacțiuni dipolare de orientare sau de inducție în cîmpul dipolar electric al grupărilor CN. Așa cum rezultă din figurile 6.29 și 6.30, pentru solvenții protici (fig. 6.29) și pentru solvenții neprotici

(fig. 6.30), datele experimentale indică existența unei dependențe liniare între mărimile $\Delta\nu^{abs}$ și $\Delta\nu^{fl}$, ceea ce duce la concluzia că interacțiunile moleculelor DCNA cu ale solventului, în starea fundamentală de echilibru și starea excitată de echilibru, sînt de aceeași natură. Din gra-

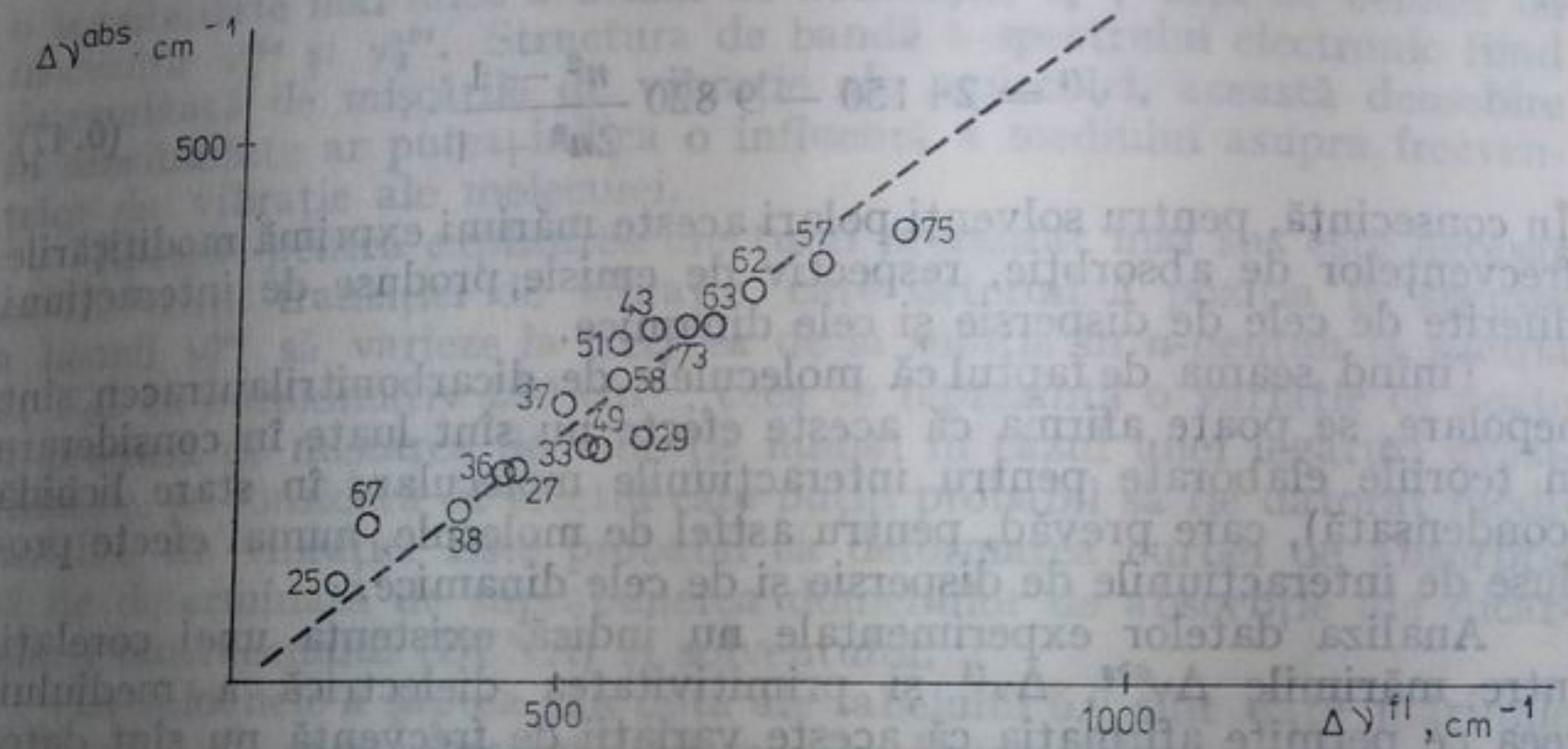


Fig. 6.30. Funcția $\Delta\nu^{abs}(\Delta\nu^{fl})$ pentru molecula de dicarbonitrilantracen în solvenți neprotici. Numărul fiecărui punct corespunde cu ordinea solvenților din tabelul 6.6.

ficele prezentate rezultă o sensibilitate mai mare a spectrelor de emisie față de spectrele de absorbție $\frac{\Delta\nu^{abs}}{\Delta\nu^{fl}} \approx 1{,}67$.

Pentru marea majoritate a soluțiilor, moleculele studiate (antracen și derivații săi) au o comportare în concordanță cu teoriile referitoare la influența solventului asupra frecvențelor tranzițiilor electronice moleculare [19, 20], [217]. Ținînd seama că pentru ε tinzînd la infinit, ecuația (6.43) indică, de asemenea, o dependență liniară a funcției $\Delta\nu_\varepsilon = f(\varepsilon)$, se poate considera că alcoolii produc interacțiuni universale, în conformitate cu teoriile elaborate [19, 20], [217].

Apoi, soluțiile cu trei componente produc modificări ale frecvențelor tranzițiilor electronice, analoage cu cele care sînt obținute în solutii cu două componente, deși, în cazul soluțiilor cu trei componente nu este exclusă posibilitatea existenței unei concurențe din partea moleculelor solventului activ în imediata vecinătate a moleculei solvite. Proprietățile mediului din imediata vecinătate a moleculei solvite (sfera de solva-

tare) pot să se deosebească mult de proprietățile macroscopice ale mediului.

Ținînd seama că alcoolii sînt solvenți protici, deplasările suplimentare, constatate la alcooli față de ceilalți solvenți, pot fi atribuite și unor interacțiuni de tipul legăturilor de hidrogen. Aceste legături de hidrogen se realizează cu participarea orbitalilor π din moleculele derivaților de antracen. În aceste condiții, din datele experimentale rezultă că deplasările de frecvență produse de interacțiuni de tipul legăturilor de hidrogen sînt de semn contrar deplasărilor produse de interacțiunile universale și anume spre frecvențe mari.

Bibliografie

1. **Herzberg, G.,** *Molecular Spectra and Molecular Structure.* III. *ElectronicSpectra and Electric Structure of Polyatomic Molecules,* Toronto-New York-London, 1966.
2. **Murgulescu, I.G., Sahini, V.E.,** *Introducere în chimia fizică,* vol. I, 2, *Structura și proprietățile moleculelor,* Ed. Academiei R.S.R., București, 1978.
3. **Свердлов, Л. М., Ковнер, М. А., Крайнов, Е. П.,** *Колебательные спектры многоатомных молекул,* Изд. Наука, Москва, 1970.
4. **Bellamy, L.J.,** *Advances in Infrared Group frequencies,* Methuen Co. Ltd., Bungay, Suffolk, 1968.
5. **Eliașevici, M.A.** , *Spectroscopie atomică și moleculară* (traducere din limba rusă), Ed. Academiei R.S.R., București, 1966.
6. **Грибов, Л. А.,** *Введение в молекулярную спектроскопию,* И. Л. У., Ленинград, 1976.
7. **Bârcă-Gălățeanu, D., Giurgea, M., Iova, I., Sahini, V., Truția, A., Țițeica. R** *Introducere în spectroscopia experimentală,* Ed. tehnică, București, 1966.
8. **Бахшиев, Н. Г.,** *Введение в молекулярную спектроскопию,* И. Л. У., Ленинград, 1974.
9. **Nakanishi, K.,** *Infrared Absorbtion Spectroscopy — Practical,* San Francisco-Tokyo, 1962.
10. **Черницкий, Е. А.,** *Люминесценция и структурная лабильность белков в растворе и клетке,* Изд. Наука и техника, Минск, 1972.
11. **Иоффе, Б. В., Костиков, Р. Р., Разин, В. В.,** *Физические методы определения строения органических молекул,* И. Л. У., Ленинград, 1976.
12. **Уитли, П.,** *Определение молекулярной структуры,* Изд. Мир, Москва, 1970.
13. **Mager, S.,** *Analiză structurală organică,* Ed. științifică și enciclopedică, București, 1979.
14. **Бахшиев, Н. Г.,** *Спектроскопия межмолекулярних взаимодействий,* Изд. Наука, Москва, 1972.
15. **Kundt, A.,** Ann. d. Phys., 4, 34 (1878).
16. **Bayliss, N.,** J. Chem. Phys., 18, 292 (1950).
17. **Sheppard, S.,** Rev. Mod. Phys., 14, 303 (1942).
18. **Bayliss, N., McRae, E.G.,** J. Chem. Phys., 58, 1002 (1954).
19. **McRae, E. G.,** J. Phys. Chem., 61, 562 (1957).
20. **Бахшиев, Н. Г.,** «Опт. и спектр.» **10**, 717 (1961).
21. **Liptay, V.,** *Modern Quantum Chemistry,* Academic Press, 1965.
22. **Strong, F. C.,** Anal. Chem., 24, 338 (1952).
23. **Robinson, D. Z.,** Anal. Chem., 24, 619 (1952).
24. **Allen, E., Riemann, W.,** Anal. Chem., 25, 1325 (1953).
25. **Russel, R. A., Thompson, H. W.,** Spectrochim. Acta, 9, 133 (1957).
26. **Ramsay, D. A.** J. Amer. Chem. Soc., 74, 72 (1952).
27. **Петраш, Г. Г.,** «Опт. и спектр.», 9, 121 (1960).
28. **Williams, V. Z.,** Rev. Sci. Instr., 19, 135 (1948).
29. **Вест, В.** *Притенение спекроскопии в химии,* И. Л., 1959.
30. **Lorentz, H. A.,** Proc. Acad. Sci. (Amsterdam), 8, 591 (1906).

31. **Bratoz, S. B.,** *Fondaments teoretique des recherches sur les actions intermoleculairs*, Paris, 1966.
32. **Теренин, А. Н.,** *Фотоника молекул красителей*, Изд. Наука, Ленинград, 1967.
33. **Чулановски, В. М,.** in culegere *Молекулярная спектроскопия*, Изд. Л. Г. У., 1960.
34. Thompson, H., Spectrochim. Acta, 14, 145 (1959).
35. **Непорент, Б. С., Бахшиев, Н. Г.,** «Опт. и спектр.», **8**, 777 (1960).
36. **Мейстер, Т. Г.,** *Элекронные спектры многоатомных молекул*, Изд. Л. Г. У., 1969.
37. **Эндрюс, Л., Кифер, Р.,** *Молекулярные комплексы в органической химии*, Изд. Мир, Москва, 1967.
38. **Пиментел, Д., Мак-Клелан, О.,** *Водородная связь*, Изд. Мир, Москва, 1964.
39. **Коулсон, Б.,** *Валентиность*, Изд. Мир, Москва, 1965.
40. **Реутов, О. А.,** *Теоретические основы органической химии*, Изд. М. Г. У., 1964.
41. **Гиртфельдер, Д., Кертисс, Ч. Берд, Р.** *Молекулярная теория газов и жидкостей*, Москва, 1961.
42. **Волькенштейн, М. В.,** *Строение и физические свойства молекул*, Москва, 1955.
43. Kirkwood, J., J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
44. Frolich, U., Trans. Faraday Soc." 44, 238 (1948).
45. Kirwood, J., J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
46. Onville-Thomas, W. J., Parsons, A. E., Ogden, C. P., J. Chem. Soc., 1047 (1958)
47. Cole, A. R. H., Mickell, A. J. Spectrochimica Acta, 20, 747 (1964).
48. Fuson, N., Josien, M. L., J. Phys. Radium, 15, 652 (1964).
49. Hallam, H., Ral, T., Nature, 89, 915 (1961).
50. Galatry, L., Compt. Rend., 248, 1749 (1959).
51. Hirota, E., Bull. Chem. Soc., Japan, 27, 295 (1954.)
52. Pullin, A., Spectrochmica Acta, 14, 125 (1958).
53. Pullin, A., Spectrochimica Acta, 16, 12, (1960)
54. Buckingham A., „Trans. Faraday Soc.", 56 753 (1960).
55. Buckingham, A., Proc. Roy. Soc., A 255, 32 (1960).
56. Caldow, G., Thompson, H., Proc. Roy. Soc., A 254, 1 (1960).
57. Taft, R., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1045 (1957).
58. Bellamy, L., Spectrochim. Acta, 13, 60 (1958).
59. Bellamy, L., Williams, R., Proc. Roy. Soc., A 255, 22 (1960).
60. Bellamy, L., Hallam, H., Trans. Faraday Soc., 55, 220 (1959).
61. Страт, М., Умрейко, Д. С., Ховратович, Н. Н., «Ж. П. С.», 19, 103 (1973).
62. Ховратович, Н. Н., Борисевич, Н. А., «Опт. и спектр.», 2, 248 (1963).
63. Бородько,Ю. Т., Сыркин, Н. К., «Д.А.Н. С.С.С.Р.», сер. физическая химия 134, 1427 (1960).
64. Герзберг, Г., *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Москва, 1949.
65. Гирин, О. П., Бахшиев, Н. Г., Максимова, О. И., «Опт. и спектр.», 25, 45 (1968).
66. Bauer, E., Magat, M., J. phys. et radium, 9, 319 (1938).
67. Ledger, M. B., Suppan, P., Spectrochmica Acta, 23A, 3007 (1967).
68. Dilling, W. L., J. Org. Chem., 31, 1045 (1966).
69. Ito, M., Inuzuka, K., Imanishi, S., J. Chem. Phys., 31, 1694 (1959).
70. Mulliken, R., J. Chem. Phys., 46, 497 (1949).
71. Волькенштейн, М.Е. Ельяшевич, М. А., Степанов, Б. И., *Колебания молекул* Гостехиздат, Москва, 1949.
72. Pearson, W., J. Chem. Phys., 28, 319 (1958).
73. Buckingham, A., Proc. Roy. Soc., A248, 169 (1958).
74. David, J., Hallam, H., Trans. Faraday Soc., 65, 2838, 2843 (1969).
75. Thompson, H. W., Needham, R. .W, Jameson, D., Spectrochimica Acta, 9, 208 (1957).
76. Hees, R., Kriegsmann, H., Spectrochimica Acta, 24A, 2121 (1968).
77. Tsubomura, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 445 (1954).

78. Pimental, G.C., J. Chem, Phys., 10, 446 (1951).
79. Маррел, Дж., Кеттл, С., Теддер, Дж., *Теория валентности*, Изд. Мир, 1968.
80. Слетер, Дж., *Электронная структура молекул*, Изд. Мир, 1965.
81. Свердлова, О. В., *Электронные спектры в органической химии*, Изд. Химия, 1973.
82. Burawoy, J., J. Chem. Soc., 1177 (1939).
83. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Rep. Progr. Phys., 8, 231 (1941).
84. Kasha, M., Discuss. Faraday Soc., 9, 14 (1950).
85. Kasha, M., Rawis, H. R., Photochem. a. Photobiol., 71, 561 (1968).
86. Сайдов, Г. В., Бахшиев, Н. Г., «Д.А.Н. С.С.С.Р.», 175, 1090 (1967).
87. Сайдов, Г. В., Бахшиев, Н. Г., «Д.А.Н. С.С.С.Р.», 182, 638 (1968).
88. Moldoveanu, Ş., Savin, A., *Aplicaţii în chimie ale metodelor semiempirice de orbitali moleculari*, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1980.
89. Coulson, C. A., Proc. Roy. Soc., A 169, 413 (1939).
90. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Orloff, D., Orloff, H., J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949)
91. Mulliken, R. S., Phys. Rev., 74, 736 (1948).
92. Lennard-Jones, J. E., Proc. Roy. Soc., A 158, 280 (1937).
93. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., J. Am. Chem. Soc., 63, 1770 (1941).
94. Roothaan, C. C. J., Mulliken, R. S., J. Chem. Phys., 16, 118 (1948).
95. Mulliken, R. S., Rev. Mod. Phys., 14, 265 (1942).
96. I'Haya, Y., Mol. Phys., 3, 513 (1960).
97. Baba, H., Suzuiuki, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 82 (1961).
98. Пюлльман, Б., Пюлльман, А., *Квантовая биохимия*, Изд. Мир, Москва, 1965.
99. Field, F. H., Franklin, J. L., *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York, 1957.
100. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Brown, J., J. Am. Chem. Soc., 63, 41 (1941).
101. Wilkinson, P. G., Johnson, H. L., J. Chem. Phys., 18, 190 (1950).
102. Pierce, W. C., Tatte, W. T., Proc. Roy. Soc., A 174, 207 (1940).
103. Gary, J. T., Pickett, L. J. Chem. Phys., 72, 599 , 1266 (1954).
104. Patts, W. J., J. Chem Phys. 23, 65 (1955).
105. Phyllips, J. P., *Spectra-structure Correlation*, New York-London, 1964.
106. Forbes, W. F., Shilton, R., Balasubramanian, A., J. Org. Chem., 29, 3527 (1964).
107. Ionnes, K. K., J. Chem. Phys., 22, 863 (1954).
108. Armitaje, J. B., Cook, C. L., Entwistle N., Jones, E. R. H., Jones, Whiting, M. C., J. Chem. Soc., 1998 (1952).
109. Bohlman, F., Chem. Ber., 86, 657 (1953).
110. Gray, G. D., Hoeg, J., Warsop, P. A., Whileside, J. A. B., Trans. Faraday Soc., 66, 2130 (1970).
111. Bowden, K., Brande, E. A., Jones, E. R. H., J. Chem. Soc., 948 (1946).
112. Sakesana, B. D., Kagarise, R. E., J. Chem. Phys., 19, 994 (1951).
113. Korte, F., Lohmer, K. H., Chem. Ber., 91, 1397 (1961).
114. Cuneen, J. I., J. Chem. Soc., 134 (1947).
115. Bieber, R., Trumpler, G., Helv. Chim. Acta, 30, 1860 (1947).
116. Leonard, N. J., Rapala, R. T. Herzog, H. L., Blout, E R. J. Am. Chem. Soc., 71; 2997 (1949).
117. Matsen, F. A., Becker, R. S., Scott, D. R., Technics of Organic Chemistry, IX, 249 (1968).
118. Pippen, E. L., Nonaka, M., J. Org. Chem., 23, 1580 (1958).
119. Bergman, E.D. et al., Bull. Soc. Chim. France, 18, 648, (1951).
120. Leonard, N. J., Mader, P. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 5388 (1950).
121. x x x *International Critical Tables*, vol. V, McGraw-Hill Book Co., New York, 1929.
122. Holman, R. T., Lundberg, W. O., Burr, G. O., J. Am. Chem. Soc., 67, 1669 (1945).

123. Fieser, L. F., Fieser, M., *Steroids*, Reinhold, New York, 1959.
124. Nielsen, A. T., J. Org. Chem., 22, 1539 (1957).
125. Janssen, R. S., Rec. Trav. Chem., 79, 454 (1960).
126. Murrel, J. N., *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, London-New York, 1964.
127. Jaffe, H. H., Orchin, M., *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, New York, 1962.
128. Koch, H. P., J. Chem. Soc., 387 (1949).
129. Большаков, Г. Ф., Ватаго, В. С., Агрест, Ф. Б., *Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений*, Изд. Химия, 1969.
130. Dyall, L. K., Winstein, S., Spectrochim. Acta, 27 A, 1619 (1971).
131. Janssen, M. I., Rec. Trav. Chem., 79, 464 (1960).
132. Mason, S. F., Quart. Rev., 15, 287 (1961).
133. Haszeldine, R. N., Mattinson, B. J., J. Chem. Soc., 4172 (1955).
134. Мейстер, Т. Г., *Молекулярная спектроскопия*, Изд. Л.Г.У., 1960.
135. Мейстер, Т. Г., Николаева, Л. Я., «Опт. и спектр.», 12, 142 (1962).
136. Matsen, F. A., Becker, R. S., Scott, D. R., Chemical Applications of Spectroscopy, T. IX, 219 (1968).
137. Brande, E. A., Jones, E. R. H., Rose, G. G., J. Chem. Soc., 1104, (1947).
138. Nagakura, S., Mol. Phys., 3, 152 (1960).
139. Nagakura, S., Kojima, M., Maruyama, J., J. Mol. Spectr., 13, 174 (1964).
140. Ruff, O., Willenberg, W., „Chem. Ber., 73, 724 (1940).
141. Zimmerman, G., Chow, L., J. Am. Chem. Soc., 80, 3528 (1958).
142. Haszeldine, R. N., Jander, J., J. Chem. Soc., 691 (1954).
143. Kresze, G., Uhlich, U., Chem. Ber., 92, 1048 (1959).
144. Buroway, A. et al., J. Chem. Soc., 3721 (1955).
145. *A.P.I. Research Project 44*, „California Research Corporation 1, 104 (1945).
146. Ungnade, H.E., Smiley, R. A., J. Org. Chem., 21, 993 (1956).
147. Merkel, E., Z. Elektrochem., 63, 373 (1959).
148. Калр, Э., *Полициклические углеводороды*, Изд. Химия, 1971.
149. Daub, L., Vandenbelt, J. M., J. Am. Chem. Soc., 69, 2714 (1947).
150. Platt, J. R., J. Chem. Phys., 17, 484 (1949).
151. Гиллам, А., Стерн, Е., *Электронные спектра многоатомных молекул*, И. Л., 1957.
152. Штерн, Д., Тиммонс, К., *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии*, Изд. Мир, Москва, 1974.
153. Рао, Ч. Н., *Электронные спектры в химии*, Изд. Мир, Москва, 1964.
154. Iter, J., Casodevoll, A., Bull. Soc. Chim. France, 2355 (1969).
155. Baba, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 76 (1961).
156. Wheland, G. W., Pauling, L., J. Am. Chem. Soc., 57, 2086 (1935).
157. Темникова, Т. И., *Курс теоретических основ органической химии*, Изд. Химия, 1962.
158. Sklar, A. L., J. Chem. Phys., 7, 984 (1939).
159. Matsen, F. A., Robertson, W. W., Chouke, R. L., Chem. Rev., 41, 273 (1947).
160. Robertson, W. W., Music, J. F., Matsen, F. A., J. Am. Chem. Soc., 72, 5260 (1950).
161. Nagakura, S., Tanaka, J., J. Chem. Phys., 22, 236 (1954).
162. Longuet-Higgins, H. C., Murrell, J. N., Proc. Phys. Soc. (London), A 68, 601 (1955).
163. Godfrey, P. A., Murrell, J. N., Proc. Chem. Soc., 171 (1961).
164. Daub, L., Vandenbelt, J. M., J. Am., Chem. Soc., 69, 2714 (1947).
165. Daub, L., Vandenbelt, J. M., J. Am. Chem. Soc., 71, 2414 (1949).
166. Katritzki, A. R., Chem. and. Ind., 1267 (1961).
167. Schubert, W. M., Craven, J. M., Steadly, H., J. Am. Chem. Soc., 81, 2695 (1959).
168. Schubert, W. M., Craven, J. M., J. Am. Chem. Soc., 82, 1357 (1960).
169. Petruska, J., J. Chem. Phys., 34, 1120 (1961).

170. Platt, J. R., J. Chem. Phys., **19**, 1418 (1951).
171. Forster, Th., Z. Naturforsch., **2a**, 149 (1947).
172. Stevenson, P. E., J. Mol. Spectroscopy, **15**, 220 (1965).
173. Watanabe, K., J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957).
174. Parker, C. A., *Photoluminescence of Solutions*, New York, 1968.
175. Parker, C. A., Rees, W. T., Analyst, **85**, 857 (1960).
176. Parker, C. A., Anal. Chem., **34**, 502 (1962).
177. Vandenbelt, J. M., Henrich, C., Appl. Spectroscopy, **7**, 173 (1953).
178. Малкова, Т. В., Яцимирски, К. Б., *Спектоскопические методы в химии комплексных соединений*, Изд. Химия, 1964.
179. Lester, D. E., Anal. Biochem., **36**, 253 (1970).
180. Norman, T. R., Appl. Optics, **8**, 597 (1969),
181. Strat, G., Strat, M., Caşcaval, A., Anal. Univ. Iaşi, Secţ. I, b, fizică, T. XXVI (1980).
182. Thommes, G. A., Leininger, E., Talanta, **7**, 181 (1961).
183. Sawicki, E., Hauser, T. R., Stanley, T. W., Inter. Air Pollution", 2, 253 (1960).
184. Parker, C. A., Barnes, W. J,. Analyst, **82**, 606 (1957).
185. Sawicki, E., Elbert, W., Stanley, T. W,. Hauser, T. R., Fox, F. T., Anal. Chem., **32**, 810 (1960).
186. Sawicki, E., Johnson, H., Anal. Chem. Acta, **34**, 381 (1966).
187. Parker, C. A., Barnes, W. J., Analyst, **85**, 3 (1960).
188. Bratoz, S. B., *Fondements theorétique des recheroches sur les actions intermoleculaires*, Paris, 1966.
189. Thompson, H., Spectrochimica Acta, **14**, 145 (1959).
190. Зелинский, В. В., Колобков, В. П., Пикулик, Л. Г., Опт. и спектр., 2, 402 (1957).
191. Пикулик, Л. Г., Труды И.Ф.М. А.Н. Б.С.С.Р., Вып. 3, 167 (1959).
192. Бахшиев, Н. Г., Опт. и спектр., **12**, 350 (1962).
193. Питерская, И. В., Бахшиев, Н. Г., Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ. 27, 623 (1963).
194. Pop, V., Anal. Şt. Univ. Iaşi, secţ. I, b, T. XIII, 41 (1967).
195. Voljkovic, S., Trans. Faraday Soc., **53**, 1181 (1957).
196. Черкасов, А. С., Д.А.Н. С.С.С.Р., 130, 1288 (1960).
197. Черкасов, А. С., Опт. и спектр., **12**, 73 (1962).
198. Бахшиев, Н. Г., Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ., **22**, 1387 (1958).
199. Бахшиев, Н. Г., Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ. **24**, 587 (1960).
200. Бахшиев, Н. Г., Опт. и спектр., **7**, 52 (1959).
201. Kosover, B. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
202. Kosover, B. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261 (1958).
203. Kosover, B. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3267 (1958).
204. Lippert, E., J. Phys., **15**, 627 (1954).
205. Lippert, E., Z. Naturforsch, **10 a**, 541 (1955).
206. Lippert, E., Z. physik. Chem. (Neue Folge), **6**, 125 (1956).
207. Емырева, О. М., Зелинский, В.В., Колобков В. П., Красуйцкая, Т. И. «Д.А.Н. С.С.С.Р.», 129, 1089 (1959).
208. Зелинский, В. В., Колобков, В. П., «Опт. и спестр.», **5**, 423 (1958).
209. Мейстер, Т. Г., *Электронные спектры многоатомных молекул*, Изд. Л.Г.У., 1969.
210. Bilot, L., Kawski, A., Z. Naturforsch, **17 a**, 621 (1962).
211. Bilot, L., Kawski A., Acta Physica Polonoca, **22**, 289 (1962).
212. Ooshika, Y., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 594 (1954).
213. Lippert, E., Z. Elektrochem., **61**, 962 (1957).
214. Strat, M., Teză de doctorat, 1974.
215. Basu, S., Advanced in Quantum Chemistry, **1**, 145 (1964).
216. Mataga, N., Kaifu, Y., Koizumi, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 690 (1955).
217. Pop, V., Anal. Şt, Univ. Iaşi, secţ. I, b, T. XII, 79 (1966).

218. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., **12**, 473 (1962).
219. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., **12**, 557 (1962).
220. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., 13, 192 (1962)
221. **Бахшиев, Н. Г., Гирин, О. П., Либов, В. С.,** Опт. и спектр., **14**, 476 (1963).
222. **Бахшиев, Н. Г., Гирин, О. П., Либов, В. С.,** Опт. и спектр., **14**, 634 (1963).
223. **Бахшиев, Н. Г., Гирин, О. П., Либов, В. С.,** Опт. и спектр., **14**, 745 (1963).
224. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., 16, 821 (1964).
225. **Либов, В. С., Бахшиев, Н. Г., Гирин, О. П.,** Опт. и спектр., **16**, 1016 (1964).
226. **Бахшиев, Н. Г., Гирин, О. П.,** Опт и спектр., **24**, 691 (1986).
227. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., **19**, 345 (1965).
228. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., **20**, 594 (1966).
229. **Abbe, T.,** Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1314 (1965).
230. **Питерская, И. В., Бахшиев, Н. Г.,** Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ., **27**, 623 (1963).
231. **Бахшиев, Н. Г., Питерская, И. В.,** Опт. и спектр., **19**, 698 (1965).
232. **Бахшиев, Н. Г., Питерская, И. В.,** Опт. и спектр., 20, 783 (1966).
233. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., 13, 43 (1962).
234. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., **16**, 821 (1964).
235. **Бахшиев, Н. Г.,** Опт. и спектр., **20**, 976 (1966).
236. **Бахшиев,** Опт. и спектр., **27**, 42 (1969).
237. **Claverie, P.,** *Molecular Associations in Biology*, Academic Press, New York, 1968.
238. **Claverie, P., Rein, R.,** Intern. J. Quantum Chem., 3, 537 (1969).
239. **Pitzer, K. S.,** Advan. Chem. Phys., **2**, 59 (1959).
240. **Salam, L.,** Mol. Pyhs., 3, 441 (1960).
241. **Mantione, M. J.,** Theoret. Chem. Acta, **15**, 141 (1969).
242. **Mantione, M. J., Dandey, J. P.,** Chem. Phys. Letters, 6, 93 (1970).
243. **Kitaygorodsky,** Tetrahedron, **14**, 230 (1961).
244. **Пиментел, Д.,** *Водородная связь*, Изд. Мир, Москва, 1964.
245. **Клочиков, В. П., Макутенко, А. М.,** Опт. и спектр. **15**, 52 (1963).
256. **Sambarsky, S., Wolfsohn, G.,** Trans. Faraday Soc., **36**, 427 (1940).
247. **Kortüm, G., Finckh, B.,** Z. Phys. Chem., 528, 263 (1942).
248. **Черкасов, А. С.,** Ж.Ф.Н., **29**, 2209 (1956).
249. **Левшин, Б. Л.,** Ж.Ф.Н., **6**, 991 (1935).
250. **Клочиков, В. П.,** Опт. и спектр., **19**, 337 (1965)
251. **McCoy, E. F., Ross, I. G.,** Australian J. Chem., **15**, 573 (1962).
252. **Мейстер, Т. Г.,** (în culegerea Оптика и спектроскопия, 3, Наука, Москва, 1967.
253. **Непорент, Б. С.,,** Д.А.Н. С.С.С.Р., **119**, 682 (1958).
254. **Непорент, Б. С.,** Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ., **22**, 1372 (1958).
255. **Степанов, Б. И., Казаченко, Л. П.,** Опт и спектр., **2**, 339 (1957).
256. **Казаченко, Л. П.,** Ж.П.С., 2, 271 (1970).
257. **Аленцев, М. Н., Пахомычева, Л. А.,** Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ. **22**, 867 (1958).
258. **Аленцев, М.Н., Пахомычева, Л. А.,** Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ. **24**, 734 (1960).
259. **Ectskemety, J., Dombi, J., Horvat, K.,** Acta Phys. Hung., **12**, 263 (1960).
260. **Ectskemety, J., Dombi, J., Horvat. K.,** Acta Phys. Hung., **14**, 165 (1962).
261. **Ectskemety, J., Dombi, J., Horvat, K.,** Acta Phys. Hung., **8**, 342 (1961).
262. **Борисевич, Н. А., Грузинский, В. В., Голкочиов, В. А.,** Опт. и спектр., **16**, 171 (1964).

263. Hevesi, J., Singhal, G. S.., Spectrochimica Acta, 25 A, N. 11, 1751 (1969).
264. Гладченко, Л. Ф., Пикулик, Л. Г., Ж. П. С., 12, 471 (1970).
265. Kozma, L., Szalay, L., Hevesi, J., Acta Phys. Chem. Szeged, 10, 67 (1964).
266. Бахшиев, Н. Г., Питерская, И. В., Струденов, В. И., Алтайская, А. В., Опт. и спектр., 2, 349 (1969).
267. Степанов, Б. И., Казаченко, Л. П., Ж.П.С. 14, 819 (1971).
268. Непорент, Б. С., Изв. А.Н. С.С.С.Р., сер. физ., 15, 533 (1951).
269. Strat, M., lucrare nepublicată.
270. Kawski, A., Kukielski, Z. Naturforsch, 25 a, 653 (1970).
271. Mulliken, R. S., J. Chem. Phys., 7, 364 (1939).
272. Onsager, L., J. Am. Chem. Soc., 58, 1485 (1936).
273. Nicol, M., Swün, J., Shum, Y. Y .,Merin, R., Chen, R. H. H., J. Chem. Phys. 4,18, 3587 (1968).
274. Pop, V., Anal. Şt. Univ. Iaşi, secţ. I, b, T. XIII, 85 (1967).
275. Bauer, M. E., Nicol, M. J., J. Chem. Phys., 44, 3337 (1966).
276. Mihul, C., Pop, V., Strat, M., Anal. Şt. Univ. Iaşi, secţ. I, b, T. XXIV, 65 (1978).

Control ştiinţific: DELIA IACOB
Redactor: NATALIA FIUCIUC
Tehnoredactor: ELLY GORUN
Coperta seriei: CONSTANTINA GULUŢĂ

Bun de tipar: 4.9.1981. Coli de tipar: 16.
C. Z.: 543.42.547.

Tiparul executat sub comanda nr 319 la
Intreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr.89—97
Bucureşti
Republica Socialistă România

ALBERT & ALBERT
Anticari
Aut. 224043223-96 - Iasi

Lei 13

fizică modernă aplicată

fizica a

zi